



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

SELLULOOSAN NANOKUITUJEN KEMIALLINEN MODIFIOINTI

Maria Tomperi

PROSESSITEKNIikka

Diplomityö

Heinäkuu 2021

TIIVISTELMÄ

Selluloosan nanokuitujen kemiallinen modifiointi

Maria Tomperi

Oulun yliopisto, prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Diplomityö 2021, 89 s + 1 liite

Työn ohjaajat yliopistolla: Henrikki Liimatainen, Juho Sirviö, Terhi Suopajarvi

Selluloosa on yleisin luonnon polymeereistä, ja sitä saadaan monista lignoselluloosapohjaisista lähteistä. Sen myrkyttömyys, uusiutuvuus ja kemiallinen muokattavuus tekevät siitä tärkeän korvaajan öljypohjaisille ja epäorgaanisille materiaaleille. Kun selluloosakuitu hajotetaan mikro- tai nanofibrilleiksi, selluloosan yksilölliset ominaisuudet pääsevät esiin. Selluloosakuidun kemiallisen esikäsittelyn avulla voidaan vähentää mekaanisen hajotusvaiheen energiankulutusta. Nanoselluloosan reaktiivisuuden ja verkostonmuodostuskyvyn ansiosta nanokuidut voivat muodostaa viskooseja suspensioita sekä esimerkiksi lujia ja läpinäkyviä filmejä.

Syväeutectiset liuottimet (deep eutectic solvent, DES) koostuvat kahdesta tai useammasta komponentista muodostaen liuoksen, jonka sulamispiste on alhaisempi kuin erillisten komponenttien. DESit ovat monimuotoisia liuottimia, joiden komponentit ovat yleensä edullisia, biohajoavia ja vaarattomia. DESejä voidaan hyödyntää esimerkiksi selluloosakuitujen kemiallisessa muokkauksessa ja nanoselluloosan valmistuksessa. Lupaavien ominaisuuksiensa ja vihreytensä ansiosta DESit ovat kasvava tutkimuksen aihe.

Tämän diplomityön tavoitteena oli valmistaa nanoselluloosafilmejä sekä selluloosananokuitugeelejä modifioimalla selluloosaa kemiallisesti DESissä. Selluloosakuituja modifioitiin DES-reaktion avulla pääasiassa AB1-DESissä (moolisuhde c:d) käyttämällä orgaanisia reagensseja (R1-3). Työssä testattiin toisena DES-systeeminä AB2-DESiä (moolisuhde c:d) käyttäen reagenssia R1. Työssä tutkittiin reaktio-olosuhteiden, esimerkiksi reaktioajan sekä selluloosan ja reagenssin määrän, vaikutusta reaktioon sekä nanoselluloosasuspensioiden ja -filmien ominaisuuksiin. Valitut näytteet nanofibrilloitiin mikrofluidisaattorilla.

DES-reaktion onnistumista arvioitiin selvittämällä modifioitujen selluloosanäytteiden varaukset johtokykytitrauksen avulla. Varaukset kasvoivat lisätyn reagenssin funktiona. Tulokset olivat yhdenmukaisia FTIR-analyysin tuloksena saadun DRIFT-spektrin kanssa, josta voitiin havaita kemiallista modifikaatiota tapahtuneen kaikissa näytteissä. Nanoselluloosasuspensioiden viskositeetit olivat korkeita, ja ne kasvoivat nanofibrillointikertojen ja lisätyn reagenssin määrän funktiona. Läpäisyelektronimikroskooppikuvista arvioitiin nanoselluloosasuspensioiden morfologiaa. Kaikissa näytteissä voitiin havaita selluloosakuitujen hajonneen ainakin osittain 2-11 nm paksuisiksi, useiden mikrometrien pituisiksi nanokuiduiksi. TGA-analyysin avulla havaittiin, että nanoselluloosien lämmönkestävyys heikkenee jonkin verran verrattuna käsittelemättömään referenssiselluloosaan, mutta säilyy silti edelleen hyvänä. Nanoselluloosafilmiä mekaanisia ominaisuuksia (vetolujuus, venymä ja vetomoduuli) testattiin. Saavutetut vetolujuudet olivat erinomaisia.

Pienimuotoisesti testattiin myös kierrätyksen vaikutusta AB1-DESin toimivuuteen liuottimena. DESin teho heikkeni kierrätyskertojen lisääntyessä, vaikka reagenssia lisättiin reaktioon uudelleen. Jo kahden kierrätyskerran jälkeen selluloosanäytteen varaus laski merkittävästi (0,264-0,077 mmol/g). DESin kierrätyskokeiden perusteella AB1-DES ei siis ole kierrätettävissä ilman erillisiä erotus- tai puhdistusmenetelmiä.

Tulosten perusteella työssä onnistuttiin valmistamaan läpinäkyviä, viskooseja nanoselluloosasuspensioita. Niistä valmistettiin mekaanisesti kestäviä nanoselluloosafilmejä. DESin kierrätys ei kuitenkaan onnistunut, joten esimerkiksi ylimääräinen puhdistusvaihe vaaditaan, jotta DESin käytettävyys ei kärsisi reaktiossa.

Asiasanat: selluloosakuitu, nanoselluloosafilmi, syväeutektinen liuotin, vihreä kemia

ABSTRACT

Chemical modification of cellulose nanofibres

Maria Tomperi

University of Oulu, Master's Degree of Process Engineering

Master's Thesis 2021, 89 p + 1 Appendix

Supervisors at the university: Henrikki Liimatainen, Juho Sirviö, Terhi Suopajarvi

Cellulose is the most abundant biopolymer and therefore it can be obtained from various lignocellulosic resources. Cellulose is non-toxic, easily available, renewable and can be chemically modified. These properties enable its use as a potential replacement for many current petroleum-based and inorganic materials. When cellulose fibres are disintegrated into micro- or nanofibres, the unique properties of cellulose are revealed. Chemical pre-treatment of cellulose fibres decreases energy consumption during mechanical disintegration. Due to reactivity and net-forming tendency of nanocellulose, nanofibres are capable of forming viscose suspensions and transparent, mechanically durable films.

Deep eutectic solvents (DES) consist of two or more components, forming a solution that has a lower melting point compared to its separate components. DESs are versatile, green chemistry solvents, and its components are usually inexpensive, biodegradable and harmless. DESs can be utilized for example in chemical modification of cellulose fibres and preparation of nanocelluloses. Owing to their greenness and promising properties, DESs are a growing branch of scientific research. In this thesis, green chemistry was considered by avoiding the use of traditional organic solvents and utilizing DESs instead.

The objective of this thesis was to produce nanocellulose films and nanocellulose gels by chemically modifying cellulose in DES. Cellulose fibres were modified in DES reactions by using mainly AB1-DES as a solvent (molar ratio c:d) and R1-3 as reagents. Another DES system tested was AB2-DES (molar ratio c:d), using reagent R1. The effect of reaction conditions (time and amount of cellulose or reagent) on the reaction and the properties of nanocellulose suspensions and films was studied. Certain modified samples were nanofibrillated with a microfluidizer.

The success of functionalization was evaluated by conductometric titration, in which the number of attached groups was measured. Results were similar with the DRIFT-spectra obtained from FTIR-analysis. Charge increased in all samples as a function of reagent, indicating the occurrence of chemical modification. Viscose and transparent nanocellulose suspensions were obtained, viscosity increasing as a function of nanofibrillation runs and the added reagent. Morphology of the nanocellulose suspensions was analysed by transmission electron microscopy (TEM). Cellulose fibres in all samples were at least partly disintegrated to nanofibres with diameter of 2-11 nm and length of several micrometres. According to thermogravimetric analysis (TGA), thermal stability of nanocelluloses decreased compared to untreated cellulose, but still remained good. Mechanical properties of nanocellulose films (tensile strength, strain, modulus) were studied. Excellent tensile strengths were obtained.

Additionally, the effect of recycling on the functionality of AB1-DES was examined in small-scale. It became obvious that AB1-DES is not recyclable without additional separation or purification methods. Efficiency of the DES decreased after each recycling stage. Already after two recycling times, sample charge decreased remarkably (0.264-0.077 mmol/g), which might be due to impurities, residual ethanol or unknown reactions.

Based on the results, transparent and viscose nanocellulose suspensions were produced. They were used to manufacture mechanically durable nanocellulose films. However, recycling of DES was not entirely successful. Further studies are needed to find a suitable purification method to improve the performance of the recycled DES.

Keywords: cellulose fibre, nanocellulose film, deep eutectic solvent, green chemistry

ALKUSANAT

Tämän diplomityön tavoitteena oli valmistaa nanoselluloosafilmejä sekä selluloosananokuitugeelejä modifioimalla selluloosaa kemiallisesti. Työssä noudatettiin vihreän kemian periaatteita käyttämällä modifioinnissa syväeutektista liuotinta. Työ suoritettiin Oulun yliopistossa Kuitu- ja partikkelitekniikan tutkimusyksikössä yhteistyössä Brightplus Oy:n kanssa.

Tahdon kiittää ohjaajiani sekä yliopiston että Brightplus Oy:n puolelta: Henrikki Liimataista, Juho Sirviötä, Terhi Suopajarveä, Jarkko Leivoa, Maiju Hietalaa, Rauna-Leena Kuvajaa sekä Milja Hannu-Kuurettä. Heiltä sain paljon vastauksia ja neuvoja kiperiin ongelmiin. Kiinnostavan aiheen lisäksi Brightplus Oy tarjosi hyviä keskusteluhetkiä sekä ehdotuksia työn edetessä. Lämpimät kiitokset Elisa Wirkkalalle, Jarno Karvoselle sekä Jani Österlundille kaikesta avusta ja tuesta labrassa kokeellisen osuuden aikana. Kiitokset myös Sami Saukolle TEM-kuvista sekä Tommi Kokkoselle TGA-analyysistä.

Kiitän suuresti kaikkia, jotka ovat tavalla tai toisella olleet läsnä, tukena ja edesauttajana tämän diplomityön sekä koko pitkän tutkinnon aikana. He ovat tuoneet lohtua, naurua ja toivoa aina kun sitä on tarvittu. Erityiskiitokset kaikesta Kallelle, Tarulle ja Lasselle.

Oulussa, 9.7.2021

Maria Tomperi

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ALKUSANAT

SISÄLLYSLUETTELO

MERKINNÄT JA LYHENTEET

1 JOHDANTO	11
2 SELLULOOSA JA SELLULOOSANANOMATERIAALIT	14
2.1 Selluloosa	14
2.1.1 Fibrillien rakenne	15
2.1.2 Puukuidun ja soluseinän rakenne ja komponentit	16
2.2 Selluloosananomateriaalit	18
2.2.1 Selluloosananokuidut	19
2.2.2 Selluloosananokiteet	19
2.2.3 Bakteriselluloosa	20
2.3 Mekaaninen hajotus ja esikäsittelyt nanoselluloosan valmistuksessa	20
2.4 Nanoselluloosan ominaisuuksia ja sovelluskohteita	22
2.4.1 Lujuus	23
2.4.2 Lämmönkestävyys	23
2.4.3 Reologia ja leikkausohenevuus	24
2.4.4 Ominaispinta-ala, verkostonmuodostus ja kalvonmuodostus	24
2.4.5 Säilyvyys, vesisuspensiot ja prosessointi	24
2.4.6 Hornifikaatio, kuivaus ja uudelleendispergointi	25
2.4.7 Nanoselluloosan kemiallinen modifiointi	26
3 NANOSELLULOOSAFILMIT	28
3.1 Nanoselluloosafilmiä valmistus	28
3.2 Nanoselluloosafilmiä ominaisuuksia	29
3.2.1 CNF-filmiä mekaaniset ominaisuudet, pinnankarkeus ja läpäisevyys	29
3.2.2 CNF-filmiä reaktiivisuus	29
3.2.3 CNF-filmit barriermateriaalina	30
3.2.4 Kaasun ja kosteuden läpäisevyys	30
3.2.5 Filmiä termiset ominaisuudet	32
3.2.6 Filmiä muokkaus lisäaineilla	32
3.3 Selluloosananomateriaalien ympäristö-, terveys- ja turvallisuusnäkökohtia	33
3.4 Vihreän kemian periaatteet	34
4 SYVÄEUTEKTISET LIUOTTIMET	36

4.1 Ioniset nesteet ja syväeutekitiset liuottimet.....	37
4.2 Syväeutekitisten liuottimien rakenne	39
4.3 Syväeutekitisten liuottimien ominaisuudet	43
4.3.1 Termiset ominaisuudet ja faasikäyttäytyminen	43
4.3.2 Tiheys	44
4.3.3 Viskositeetti	45
4.3.4 Vesipitoisuuden vaikutus.....	46
4.3.5 Liuotinominaisuudet	46
4.3.6 Liuottimien kierrätettävyys.....	47
4.4 Selluloosan modifiointi DES-liuottimien avulla.....	47
5 KOKEELLINEN OSIO	49
5.1 Materiaalit ja menetelmät.....	49
5.1.1 Raaka-aineen esikäsittely.....	49
5.1.2 DESin valmistus ja reaktio-olosuhteet.....	50
5.1.3 Reaktioasteen määrittäminen johtokykytitrauksella	52
5.1.4 Massasaanto	52
5.1.5 Modifioituneen selluloosan nanofibrillointi	52
5.1.6 Näytteiden nimeäminen	53
5.1.7 Nanoselluloosan viskositeetti	53
5.1.8 TEM.....	54
5.1.9 TGA	54
5.1.10 FTIR.....	54
5.1.11 Nanoselluloosafilmiä valmistus.....	55
5.1.12 Filmiä mekaaniset ominaisuudet	55
5.1.13 DESin kierrätyskokeet.....	55
6 TULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	57
6.1 Selluloosan reaktio DESissä	57
6.1.1 Selluloosan varaus	57
6.1.2 Selluloosan massasaanto.....	59
6.2 Nanoselluloosan valmistus.....	59
6.3 Nanoselluloosan morfologia	62
6.4 Nanoselluloosan kemiallinen rakenne.....	63
6.5 Nanoselluloosajäätöjen viskositeetit	65
6.6 TGA-analyysi	69
6.7 Nanoselluloosafilmit	72
6.8 Nanoselluloosafilmiä mekaaniset ominaisuudet	73
6.9 DESin kierrätyskokeet	74

6.9.1 Kierrätetty DES ilman uutta reagenssia.....	75
6.9.2 Kierrätetty DES lisätyllä reagenssilla	75
7 YHTEENVETO	77
LÄHDELUETTELO.....	80
LIITTEET	
Liite 1. Nanoselluloosanäytteiden DTG-kuvaajat	

MERKINNÄT JA LYHENTEET

AGU	Anhydroglukoosiyksikkö (anhydroglucose unit)
BC	Bakteeriselluloosa (bacterial cellulose)
BNC	Bakteerinanoselluloosa (bacterial nanocellulose)
CNC	Selluloosananokide (cellulose nanocrystal)
CNF	Selluloosananokuitu (cellulose nanofibre)
DES	Syväeutectinen liuotin (deep eutectic solvent)
DP	Polymerisaatioaste (degree of polymerization)
FTIR	Fourier-muunnos-infrapunaspektroskopia (Fourier-transform infrared spectroscopy)
HBA	Vetysidoksen vastaanottaja (hydrogen bond acceptor)
HBD	Vetysidoksen luovuttaja (hydrogen bond donor)
IDT	Alkuhajoamislämpötila (initial decomposition temperature)
IL	Ioninen neste (ionic liquid)
MFA	Mikrofibrillikulma (microfibril angle)
MFC	Mikrofibrilloitu selluloosa (microfibrillated cellulose)
ML	Välilamelli (middle lamella)
NADES	Luonnollinen syväeutectinen liuotin (natural deep eutectic solvent)
OTR	Hapen siirtymänopeus (oxygen transmission rate)
P	Primääriseinä (primary wall)
RH	Suhteellinen ilmankosteus (relative humidity)
S	Sekundääriseinä (secondary wall)
S1	Sekundääriseinän uloin kerros
S2	Sekundääriseinän keskikerros
S3	Sekundääriseinän sisin kerros
TEM	Läpäisyelektronimikroskooppi (transmission electron microscope)
TGA	Termogravimetrinen analyysi (thermogravimetric analysis)
WVTR	Vesihöyryn siirtymänopeus (water vapour transmission rate)

1 JOHDANTO

Uusiutuvat materiaalit ovat viime vuosina olleet mielenkiintoinen tutkimuksen ja kehityksen kohde eri toimialoilla. Etenevä ilmastonmuutos, väestönkasvu, ympäristön saastuminen ja ympäristödirektiivien kiristyminen edellyttävät vaihtoehtoisten raaka-aineiden etsimistä ja käyttöä. Teollisuuden ja liikennevirtojen aiheuttaman ympäristökuorman vähentämiseksi on lisätty toimenpiteitä, joilla pyritään korvaamaan erityisesti öljypohjaisia ja epäorgaanisia materiaaleja bioperäisillä, uusiutuvilla ja biohajoavilla materiaaleilla. Tässä kestävä kehityksen konseptissa selluloosapohjaisilla materiaaleilla on tärkeä osa, ja kiinnostus erityisesti uusia kuitupohjaisia mikro- ja nanomateriaaleja kohtaan on kasvanut viime aikoina huomattavasti johtuen niiden lupaavista kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista. Jo 1980-luvulla julkaistiin ensimmäisiä mikrofibrilloitua selluloosaa koskevia patentteja, mutta prosessoinnin huomattava energiankulutus ja sen seurauksena tuotteen korkea hinta vaikeuttivat uusien materiaalien kaupallistamista. (Kangas 2014, Klemm et al. 2011)

Selluloosa on yleisin biopolymeeri ja yksi tärkeimmistä teollisuuden hyödyntämistä polymeereistä. Selluloosaa saadaan lukuisista lignoselluloosapohjaisista lähteistä, joista teollisuuden tarpeisiin pääasialliset ovat puu ja puuvilla. Selluloosan raaka-aineena puu on hiilineutraali, minkä puiden hiilensitomismekanismi mahdollistaa. Lopulta hiili palaa takaisin luonnolliseen kiertoonsa. Selluloosa on tärkeä materiaali lukuisten ympäristöystävällisten ja bioyhteensopivien tuotteiden valmistuksessa. Se on myrkytön, uusiutuvuutensa takia teoriassa loputtomasti saatavilla oleva ja sillä on monia haluttuja ominaisuuksia. Selluloosasta saadaan kemiallisen modifioinnin avulla tuotettua laaja kirjo erilaisia johdannaisia, joita voidaan hyödyntää monimuotoisesti erilaisissa sovelluskohteissa.

Nanomateriaaliksi kutsutaan materiaalia, jonka dimensioista vähintään yksi on nanokoossa (1-100 nm). Kun selluloosakuitu hajotetaan perusosikseen, mikro- tai nanofibrilleiksi, sen yksilölliset ominaisuudet pääsevät esiin. Selluloosananomateriaaleilla on samoja ominaisuuksia kuin selluloosakuidulla, esimerkiksi hydrofiilisyyttä, kemiallinen muokattavuus ja kyky muodostaa monimuotoisia kuituverkostoja. Lisäksi nanoselluloosan pieni koko ja suuri ominaispinta-ala tekevät siitä

reaktiivisen ja mahdollistavat hyvän sitoutumiskyvyn. Nanokuitujen muodostamien lujien kuituverkostojen avulla voidaan parantaa useiden materiaalien, kuten komposiittien, mekaanisia ominaisuuksia. Nanoselluloosalla on myös kyky muodostaa viskoottisia suspensioita ja yhtenäisiä filmejä. Tutkimus- ja kehitystyön myötä nanoselluloosan valmistuksen energiankulutus on pienentynyt, mikä mahdollistaa nanoselluloosan teollisen mittakaavan tuotannon. (Kangas 2014, Klemm et al. 2011)

Syväeutektiset liuottimet (deep eutectic solvent, DES) koostuvat kahdesta tai useammasta komponentista, vetysidoksen luovuttajasta ja vetysidoksen vastaanottajasta, jotka muodostavat liuoksen, jonka sulamispiste on alhaisempi kuin erillisten komponenttien. Käytettävissä olevien komponenttien runsaus sekä yhdistelymahdollisuudet mahdollistavat hyvin erilaisten DES-liuosten valmistuksen. (Zhang et al. 2012) DESit voivat toimia reagensseina, liuottimina ja katalyytteinä, ja niitä voidaan hyödyntää ympäristöä säästävien materiaalien tuotannossa. (Sirviö et al. 2015) DESit ovat myös vihreän kemian näkökulmasta kiinnostavia, sillä niitä voidaan valmistaa helposti saatavissa olevista orgaanisista yhdisteistä. Lisäksi monet DESit ovat biohajoavia, yhteensopivia esimerkiksi entsyymien kanssa, helposti valmistettavia, jätteettömiä, turvallisia, suhteellisen myrkyttömiä ja edullisia. DESien käyttö selluloosan modifioinnissa ja nanoselluloosan valmistuksessa on vielä suhteellisen uusi sovellusalue, joten DESien monista huomattavista eduista ja lupaavista ominaisuuksista johtuen ne ovat tällä hetkellä kasvava kiinnostuksen kohde tutkimustyössä. (Zhang et al. 2012)

Tässä diplomityössä selluloosan kemiallisen modifioinnin tarkoituksena oli valmistaa nanoselluloosasta läpinäkyviä filmejä ilman yleisesti käytettyjä hapetusmenetelmiä (esimerkiksi TEMPO-hapetusprosessia) hyödyntämällä syväeutektisia liuottimia. Työn teoriaosa käsittelee selluloosan rakennetta ja ominaisuuksia, selluloosananomateriaaleja, syväeutektisia liuottimia sekä niiden rakennetta ja ominaisuuksia, vihreän kemian periaatteita ja nanoselluloosafilmejä sekä niiden ominaispiirteitä ja sovelluskohtaisia vaatimuksia. Työn kokeellinen osuus sisältää käytetyt materiaalit ja menetelmät, selluloosan modifiointireaktiot DES-liuoksessa, nanoselluloosanäytteiden valmistuksen, nanoselluloosafilmien valmistuksen sekä suspensioiden että filmien ominaisuuksien karakterisointia, jolla arvioitiin modifioinnin vaikutuksia. Lisäksi tutkittiin pienimuotoisesti kierrätyksen vaikutusta käytetyn DES-liuoksen toimintaan. Tulokset ja

johtopäätökset -osiossa käydään läpi tuloksia, arvioidaan kemiallisen modifioinnin onnistumista ja annetaan suosituksia jatkotutkimuksia ajatellen.

Työn lähtökohtina olivat prosessoinnin vihreys, perinteisten orgaanisten liuottimien välttäminen, kemikaalien helppo saatavuus, kierrätettävyys ja ympäristöystävällisyys. Tavoitteena oli kehittää kiertotalouden mukainen, teolliseen mittakaavaan skaalattavissa oleva prosessi sekä kalvomateriaali, jonka tekniset ominaisuudet tarjoavat uusia mahdollisuuksia muovijätteen vähentämiseksi.

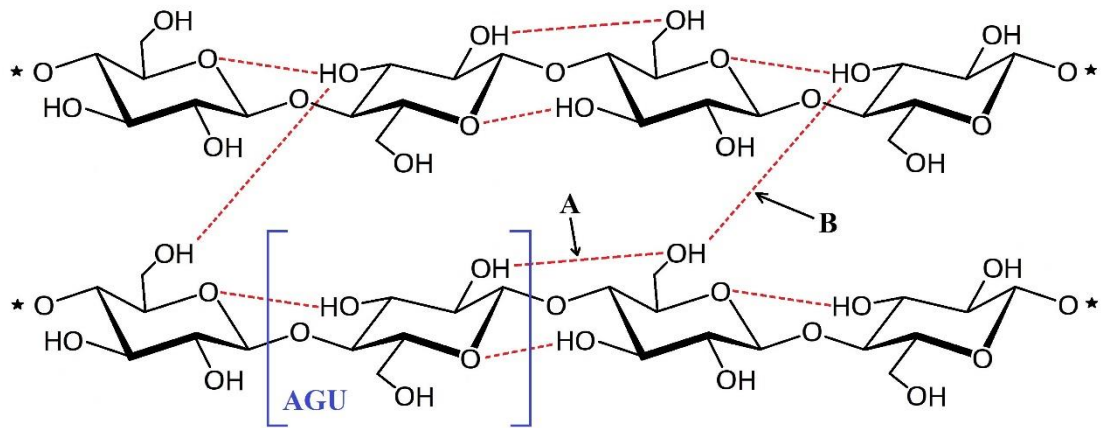
2 SELLULOOSA JA SELLULOOSANANOMATERIAALIT

2.1 Selluloosa

Selluloosan lähes rajaton saatavuus on tehnyt siitä tärkeän materiaalin teollisessa mittakaavassa. Selluloosaa voidaan erottaa lukuisista lignoselluloosapohjaisista lähteistä, esimerkiksi puusta, yksivuotisista kasveista ja kierrätetystä biomassasta sekä bakteereista ja merenelävistä. Puu on tällä hetkellä eniten hyödynnetty selluloosan raaka-aine. (Nechyporchuk et al. 2016) Monien kasvikuitturaaka-aineiden alhainen hinta toimii edistävänä tekijänä niiden käytölle. Toisin kuin monia muita biotuotteita, kuten maissipohjaista bioetanolia ja tärkkelystä, selluloosaa voidaan pitää sosiaalisesti kestäväenä ja hyväksyttävänä raaka-aineena, koska sen tuottaminen ei suoraan vaikuta elintarviketuotantoon. (Olszewska et al. 2011) Puu sitoo kasvaessaan hiiltä ja siitä valmistetut tuotteet toimivat elinkaarensa ajan hiilinieluinä. Sen jälkeen puupohjaiset tuotteet voidaan hyödyntää hiilineutraalina energianlähteenä tai kierrättää ne uusiksi tuotteiksi. Puuraaka-aineen hyödyntämistä edistävät sen yleisyys, pitkälle kehittyneet jalostusmenetelmät ja teknologia puuaineksen käsittelyssä sekä infrastruktuurin olemassaolo saatavuuden varmistamiseksi. (Klemm et al. 2011)

Selluloosamolekyyli on suuri, lineaarinen polymeeri, joka koostuu toistuvista $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glukopyranoosiyksiköistä. D-glukopyranoosiyksiköt ovat rengasrakenteisia sisältäen 5 hiiliatomia ja 1 happiatomin. Yksiköt ovat kovalenttisesti kytkeytyneet toisiinsa β -1-4-glykosididoksilla, eli rengasrakenteen 4. hiilen (C4) ja 1. hiiliatomin (C1) välisellä sidoksella. (Klemm et al. 2005, Kekäläinen 2016) Näitä toisiinsa liittyneitä yksiköitä kutsutaan anhydroglukoosiyksiköiksi (anhydroglucose unit, AGU). Joka toinen AGU on kiertynyt 180° molekyyliakselin ympäri, joten kaksi vierekkäistä AGU:a muodostavat toistuvan osan selluloosamolekyyliin. Jokaisessa AGU:ssa on kolme hydroksyyli ryhmää, jotka toimivat selluloosamolekyylien sisäisten ja molekyyliden välisten vetysidosten muodostamisessa. Selluloosamolekyylin toinen pääteryhmä on pelkistävä ja toinen ei-pelkistävä. (Fardim 2011, Kekäläinen 2016) Rakenteensa ansiosta selluloosa on biohajoavaa, hydrofiilistä ja reaktiiviset hydroksyyli ryhmät tekevät siitä helposti

muokattavaa. (Klemm et al. 2005) Kuvassa 1 on esitetty selluloosamolekyylin rakenne ja molekyylin sisäiset sekä molekyyliden väliset vetysidokset.



Kuva 1. Selluloosamolekyylin rakenne sekä molekyylin sisäiset (A) ja molekyyliden väliset (B) vetysidokset (mukaiillen Visakh & Thomas 2010).

Polymerisaatioaste (degree of polymerization, DP) kuvaa selluloosaketjun pituutta eli selluloosamolekyylin AGU-yksiköiden määrää sekä molekyylin päätyryhmiä (2 kpl). DP riippuu selluloosaraaka-aineen alkuperästä ja prosessointimenetelmistä. DP on tärkeä selluloosan ominaisuus, sillä se vaikuttaa muun muassa selluloosan liukoisuuteen ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Selluloosaa prosessoitaessa DP pienenee ja kuitupituus lyhenee. (Klemm et al. 2005) Esimerkiksi käsittelemättömän puuselluloosan DP on noin 10 000, kun taas kemiallisen selluloosan valmistamisessa DP pienenee huomattavasti, ollen noin 500-2000 (Fardim 2011). Regeneroitujen selluloosakuitujen DP on välillä 250-500 ja mikrokiteisen selluloosan välillä 150-300. Puuvillan ja muiden kasvikuittujen DP vaihtelee välillä 800–10000 käsittelystä riippuen, ja myös bakteeriselluloosalla on havaittu samankaltaisia polymerisaatioasteen arvoja. Happokäsittelyllä ja sellulaasikatalysoidulla hydrolyysillä selluloosa voidaan kvantitatiivisesti hajottaa d-glukoosiksi. (Klemm et al. 2005)

2.1.1 Fibrillien rakenne

Selluloosaketjut aggregoituvat vetysidoksilla suuremmiksi mikro- tai makrofibrilleiksi, joiden rakenteessa on pituussuunnassa kiteisiä eli järjestäytyneitä alueita ja amorfisia eli alhaisemman järjestäytyneisyyden alueita. (He et al. 2018) Käsittelemättömällä

selluloosalla on kaksi molekyylin sisäistä vetysidosta C3-hiilen OH-ryhmän ja C5-hiilen happiatomin välillä sekä C2-hiilen OH-ryhmän ja C6-hiilen happiatomin välillä. Molekyylin sisäiset vetysidokset tekevät selluloosasta jäykän ja antavat sille järjestäytyneen rakenteen. Molekyylien välillä on vetysidos C6-hiilen OH-ryhmän ja C3-hiilen happiatomin välillä (Dufresne 2012). Nämä molekyylien väliset sidokset liittävät selluloosamolekyyliä yhteen muodostaen alkeisfibrillejä (elementary fibrils) eli nanofibrillejä (halkaisija 2-5 nm). Alkeisfibrillit ovat edelleen pakkautuneet hemiselluloosan ja ligniinin avulla mikrofibrilleiksi (halkaisija 10-35 nm), jotka lopulta muodostavat makroskooppisia kuituja. (Klemm et al. 2005) Alkeisfibrillit koostuvat järjestäytyneistä kiteisistä ja järjestäytymättömistä amorfisista alueista. Kiteisten alueiden tiukka rakenne johtuu vetysidoksista. Kiteisten ja amorfisten alueiden määrä vaikuttaa muun muassa kuitujen mekaanisiin ominaisuuksiin ja reaktiivisuuteen. Noin kaksi kolmasosaa selluloosasta koostuu kiteisistä alueista. (Kekäläinen 2016)

Käsittelemätön selluloosa on rakenteeltaan tyypillisesti selluloosan kahden eri kidemuodon yhdistelmä, ns. selluloosa I α :n ja I β :n, jotka eroavat toisistaan molekyylien välisten vetysidosten perusteella (Kekäläinen 2016). Näiden kiteisten muotojen osuus riippuu selluloosalähteestä, esimerkiksi puun selluloosan I β osuus on noin 64% (Dufresne 2012). Muita selluloosan kiteisiä muotoja ovat II, III ja IV, joita valmistetaan käsittelemällä selluloosaa kemiallisesti tai mekaanisesti. Selluloosa II on näistä termodynaamisesti stabiilein muoto, ja se voidaan valmistaa liuotus-saostus-regenerointi-prosessiketjun avulla tai merseroimalla (NaOH-käsittely) selluloosan I kidemuotoa. Selluloosan liukenemattomuus veteen ja useimpiin orgaanisiin liuottimiin johtuu sen järjestäytyneestä ja kiteisestä supramolekyyllisestä rakenteesta. Tästä syystä useat kaupalliset tuotteet valmistetaan reaktioissa, joissa selluloosa on kiinteässä tai osittain turvonneessa muodossa. (Klemm et al. 2005)

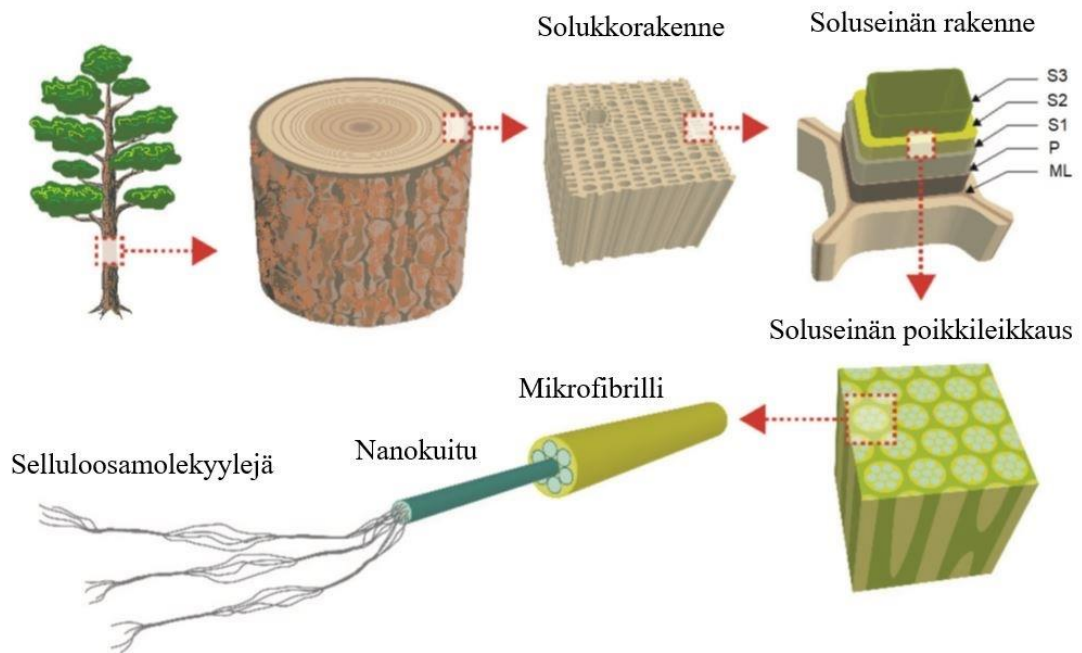
2.1.2 Puukuidun ja soluseinän rakenne ja komponentit

Puun kuidut ovat trakeidi- ja tukisoluja, joiden rakenne on samankaltainen riippumatta puulajista. Puukuidun soluseinä ympäröi soluonteloa. Selluloosan (jota on 40-50% soluseinän massasta) lisäksi kuidun soluseinän pääkomponentit ovat hemiselluloosa (15-35%) ja ligniini (20-40%). (Area & Popa 2014) Hemiselluloosa on haaroittunut

amorfinen heteropolysakkaridi, jolla on selluloosaa pienempi polymerisaatioaste, noin 150-200. Ligniini on amorfinen polymeeri, joka koostuu aromaattisista fenolirakenteista. Hemiselluloosa sitoo alkeisfibrillit yhteen vetysidosten avulla tehden polymeerien välisistä kytköksistä vahvoja mutta joustavia. Ligniini on sitoutunut kovalenttisesti hemiselluloosaan ja tekee soluseinän rakenteesta lujan sekä toimii suojamuurina. Hemiselluloosa ja ligniini tukevat alkeisfibrillejä kuormitusta vastaan ja jakavat fibrilleihin kohdistuvaa painetta. (Kekäläinen 2016) Havu- ja lehtipuissa on lisäksi lajiriippuvaisesti 1-8 % välillä vaihtelevin pitoisuuksin uuteaineita (esimerkiksi rasvahappoja, vahoja, terpenoideja, alkaloideja, terpeenejä, hartseja, tärkkelystä, steroleja ja fenoliyhdisteitä) sekä tuhkaa noin 0,8% (Area & Popa 2014). Kuvassa 2 on esitetty puukuidun ja soluseinän rakenne.

Kuidun soluseinä koostuu kahdesta kerroksesta, ulommasta primääriseinästä (P) ja sisemmästä sekundääriseinästä (S). Välilamelli (middle lamella, ML) on ohut ligniiniä sisältävä kerros, joka sijaitsee vierekkäisten kuitujen primääriseinämien välissä ja sitoo ne yhteen. Primääriseinä on ohut (0,05-0,1 μm) ja sisältää paljon ligniiniä. Sekundääriseinämän paksuus on useita mikrometrejä, ja siinä on paljon selluloosaa ja hemiselluloosaa. Alkeisfibrillit ovat järjestäytyneet soluseinän kerroksissa eri tavoin ja niiden suuntautumista suhteessa kuidun pituusakseliin kutsutaan mikrofibrillikulmaksi (microfibril angle, MFA). Primääriseinämän alkeisfibrillit muodostavat pääasiassa satunnaisesti järjestäytyneen verkoston. (Area & Popa 2014, Kekäläinen 2016)

Sekundääriseinä voidaan edelleen jakaa kolmeen kerrokseen (S1, S2, S3) niiden MFA:n perusteella. Sekundääriseinämän alkeisfibrillit ovat järjestäytyneet yhdensuuntaisesti ja muodostavat samankeskisen lamellimaisen rakenteen kiertyessään akselin ympärille. S1 on uloin, ligniinipitoinen kerros (0,1-0,3 μm) ja sen MFA on 50-70°. S2 on selluloosapitoinen, paksu keskikerros (1-8 μm), jonka MFA on 5-30°. S3 on hemiselluloosapitoinen sisin kerros (alle 0,1 μm) ja sen MFA on 60-90°. Siten S1- ja S3-kerrokset koostuvat lähes poikittain suuntautuneista alkeisfibrilleistä, kun taas S2-kerroksen fibrillit ovat sijoittuneet pituussuuntaisesti. Alkeisfibrillien MFA vaikuttaakin siten kuidun mekaanisiin ominaisuuksiin: S1- ja S3-kerrokset vaikuttavat eniten soluseinän poikittaissuunnan elastisuuteen ja S2-kerroksella on suurin vaikutus kuidun pitkittäiseen elastisuuteen. (Kekäläinen 2016, Area & Popa 2014, Fardim 2011)



Kuva 2. Puukuidun ja soluseinän rakenne (mukaillen Kekäläinen 2016).

2.2 Selluloosananomateriaalit

Nanoselluloosaksi kutsutaan selluloosamateriaalia, jossa vähintään yksi partikkelidimensio on nanokoossa (1-100 nm). Nanoselluloosat jaotellaan yleisesti niiden alkuperän, valmistusmenetelmän, ominaisuuksien, muodon ja koon mukaan seuraavasti: selluloosananofibrillit tai nanokuidut (cellulose nanofibers, CNF), mikrofibrilloitu selluloosa (microfibrillated cellulose, MFC), selluloosananokiteet (cellulose nanocrystals, CNC) ja bakteeriselluloosa (bacterial (nano)cellulose, BNC). Nanoselluloosien nimeäminen vaihtelee lähteittäin. Nanoselluloosan tyypillisiä ominaisuuksia ovat niiden suuri ominaispinta-ala, korkea lujuus, reaktiivisuus, hyvä sitoutumiskyky, suuri pituus-leveys-suhde eli muototekijä, kiteinen rakenne, keveys sekä korkea viskositeetti vesipohjaisissa liuoksissa. Selluloosakuidun tavoin nanoselluloosat ovat hydrofiilisiä, kemiallisesti muokattavia ja muodostavat moninaisia kuituverkostoja. Käytetty raaka-aine ja prosessointimenetelmä vaikuttavat merkittävästi nanoselluloosan ominaisuuksiin. (Gardner et al. 2008, Klemm et al. 2011).

2.2.1 Selluloosananokuidut

Selluloosananokuituja (CNF) voidaan valmistaa useista eri raaka-aineista, useimmiten kuitenkin puusta ja kemiallisesta selluloosamassasta. CNF:t ovat muodoltaan pitkiä ja ohuita, eli niiden muototekijä (kuidun pituus jaettuna leveydellä) on suuri. Yksittäisten nanokuitujen leveys on tyypillisesti 2-5 nm ja niiden pituus vaihtelee sadasta nanometristä mikrometreihin. CNF:n valmistuksessa selluloosakuitujen rakenne hajotetaan mekaanisesti esimerkiksi mikrofluidisaattorilla tai jauhimella. Tällöin nanokuituja yhdistävät vetysidokset katkeavat, kuiturakenne hajoaa, ja yksittäiset nano- ja mikrofibrillit vapautuvat. Mekaanisesti tuotettu CNF ei ole kuitenkaan homogeenistä, sillä siinä voi olla yksittäisten nanokuitujen lisäksi suurempia mikrofibrillejä, kuitukimppuja, eriasteisesti fibrilloituneita kuitujakeita sekä fibrilloitumattomia kuituja. Tämän vuoksi mekaanisesti valmistetun CNF:n keskimääräinen leveys on tyypillisesti 20–40 nm. Mekaanisesti tuotetut CNF:t ovat taipuvaisia ja haaraisia, ja niiden pinnan vapaat OH-ryhmät edistävät yksittäisten nanokuitujen aggregoitumista suuremmiksi kimpuiksi, mikä tapahtuu varsinkin materiaalin kuivuessa. Fibrilloitumista voidaan edesauttaa kemiallisten tai entsymaattisten esikäsittelyiden avulla, jolloin saadaan tuotettua tasalaatuisempaa ja pienikokoisempaa CNF-massaa. (Kangas 2014, Kekäläinen 2016, Nechyporchuk et al. 2016)

2.2.2 Selluloosananokiteet

Selluloosananokiteiden (CNC) valmistuksessa käytetään monia raaka-aineita, kuten puuta, puuvillaa, bakteeriselluloosaa, mikrokiteistä selluloosaa, leviä ja vaippaeläimiä. Valmistus perustuu selluloosan ei-järjestäytyneiden alueiden (ns. amorfisten alueiden) happohydrolyysiin. Hydrolyysissä nanokuitujen amorfiset alueet liuotetaan voimakkaan hapon, esimerkiksi rikkihapon, avulla, ja nanokuidut katkeavat poikittaissuunnassa. Hajoamista voidaan tehostaa mekaanisesti, esimerkiksi ultraäänen avulla. Jäljelle jääneet sauvamaiset nanokiteet ovat tavallisesti 2–20 nm leveitä ja niiden pituus vaihtelee välillä 100 nm – 1 µm tai siitä yli. Myös CNC:llä on korkea muototekijä (10–100), vaikkakin pienempi kuin CNF:llä. Koska hydrolyysi poistaa selluloosan amorfisia alueita, CNC:n kiteisyys on suuri (62-90 %). Tämän seurauksena CNC:t ovat jäykkiä, eivätkä ne muodosta haaraisia rakenteita. CNC:n pintakemiaa muokkaamalla on mahdollista vaikuttaa kiteiden itsekseen järjestäytymistäipumukseen, dispergoitumiseen sekä

komposiittisovelluksien lujuusominaisuuksiin. Hydrolyysissä käytetty happo vaikuttaa pinnan ominaisuuksiin. Rikkihapolla hydrolysoitaessa CNC:n pintaan muodostuu vahva negatiivinen varaus sulfaattiesteriryhmien ansiosta, mikä vähentää CNC:n aggregoitumista ja stabiloi CNC-partikkeleita liuoksissa. Vertailun vuoksi esimerkiksi suolahapolla hydrolysoitaessa on lopputuloksena CNC:n heikko pintavaraus sekä epävakaus liuoksessa. Nanokiteillä on monia ainutlaatuisia ominaisuuksia. Ne esimerkiksi järjestäytyvät itsekseen liuoksissa, muodostavat filmejä ja toimivat nestekiteinä. Haasteina CNC:n valmistuksessa ovat rikkihappohydrolyysin huono saanto (10–50 %), kiteiden puhdistuksen vaivalloisuus sekä rikkihapon (laimennuksesta johtuva) kierrättämisen haastavuus. (Kangas 2014, Klemm et al. 2011)

2.2.3 Bakteriselluloosa

Bakteeri(nano)selluloosa (BNC) syntyy aerobisten bakteerien (esim. *Gluconacetobacter*, *Acetobacter xylinum*) toiminnan tuloksena erittäin puhtaana biofilminä. BNC muodostuu polymerisaation avulla alhaisen molekyylipainon hiililähteistä, kuten d-glukoosiyksiköistä. Toisin kuin muut selluloosananomateriaalit, bakteriselluloosaa muodostuu siis ”pienemmästä suurempaan” -prosessilla (bottom-up). Bakteerien tuottama vesipitoinen BNC-hydrogeeli muodostuu nanokuituverkostosta, jonka fibrillien halkaisija on 20–100 nm. Fibrillit puolestaan muodostuvat 2–4 nm paksuista nanofibrilleistä. Bakteriselluloosalla on korkea kiteisyysaste (60–80 %) ja suuri moolimassa, se on lujaa, mekaanisesti stabiilia, erittäin puhdasta, hydrofiilistä ja elastista. Bakteriselluloosaa voidaan kasvattaa haluttuun muotoon kasvatusvaiheessa. Kaupallista käyttöä rajoittavat BNC:n suuret tuotannolliset kustannukset, rajallinen tuotantokapasiteetti sekä hidas muodostumisnopeus. (Kangas 2014, Klemm 2011, Gardner et al. 2008)

2.3 Mekaaninen hajotus ja esikäsittelyt nanoselluloosan valmistuksessa

Nanoselluloosan valmistus, erityisesti nanokuitujen tuottaminen, vaatii usein intensiivistä mekaanista käsittelyä, kuten hienonnusta, homogenisointia tai jauhatusta, hajottamaan selluloosakuitujen rakenne. (He et al. 2018) CNF valmistetaan tavallisesti alhaisen selluloosasakeuden (<5%) vesisuspensiosta, sillä selluloosan vedensitomiskyky on

korkea. Lisäksi vesi löysyttää kuitujen sisäisiä vetysidoksia ja siten helpottaa käsittelyä. Mekaanisen hajotuksen tuloksena nanokuitujen väliset vetysidokset hajoavat, jolloin tapahtuu kuitujen delaminoitumista, ja mikro- ja nanokuidut erkanevat kuiturakenteesta. (Nechyporchuk et al. 2016)

Mekaaniset menetelmät vaativat paljon energiaa. Energiankulutus voi ylittää jopa 25 000 kWh/t, sillä selluloosasuspensio vaatii useita ajoja homogenisaattorin läpi. Myös homogenisaattorin tukkeutuminen on yleinen ongelma. (Klemm et al. 2011) Energiankulutusta voidaan pienentää sekä selluloosan prosessointia helpottaa kemiallisilla, fysikaalisilla tai entsyymaattisilla esikäsittelyillä, jotka heikentävät kuitujen soluseinämän vetysidoksia sekä pienentävät tuotetun materiaalin kuitujen pituutta ja leveyttä. Näitä esikäsittelyjä ovat esimerkiksi happohydrolyysi, emäskäsittely, entsyymaattinen hydrolyysi, TEMPO-hapetusprosessi ja karboksimeetylointi. (He et al. 2018) Esikäsittely parantaa usein myös CNF:n laatua ja tekee massasta homogeenisempaa. Esikäsittelyn ansiosta nanokuiduista tulee halkaisijaltaan pienikokoisempia verrattuna pelkästään mekaanisesti valmistettuun CNF:ään. Myös kuidun pintavaraus muuttuu usein esikäsittelyn aikana verrattuna käsittelemättömään selluloosaan. (Kangas 2014)

Selluloosan kemiallisilla esikäsittelyillä pyritään usein lisäämään selluloosan varausta esimerkiksi karboksyloinnin, karboksimeetyloinnin tai sulfonoinnin avulla. (Nechyporchuk et al. 2016) Varauksen lisääminen aiheuttaa kuidun sisäisten (nanokuitujen välisten) vetysidosten heikkenemistä lisäämällä sähköisiä hylkimisvoimia fibrillien välille ja turvottaa kuiturakennetta. Varaustiheyden kasvattamisen seurauksena kasvavat hylkimisvoimat paitsi helpottavat fibrillointia myös vähentävät nanokuitujen aggregoitumista, mikä osaltaan estää mikrofluidisaattorin tai homogenisaattorin tukkeutumista. (Chaker & Boufi 2015, Suopajarvi et al. 2013) TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl) -hapetusprosessin avulla voidaan saada selluloosakuituun negatiivisesti varautuneita karboksyyliiryhmiä (Saito et al. 2006). Myös karboksimeetylaatiolla (Wågberg et al. 2008), sulfonoinnilla (Liimatainen et al. 2013), perjodaatti-kloriittihapetuksella (Liimatainen et al. 2012) ja kvaternisaatiolla (Ho et al. 2011) on muokattu selluloosan varausta. (Chaker & Boufi 2015) Entsyymaattisessa hydrolyysissä (Pääkkö et al. 2007) tietyt valikoidut entsyymit toimivat katalyytteinä

selluloosan hydrolysoitumiselle ja kuiturakenteen heikentymiselle, mikä edistää nanofibrilloitumista. (Nechyporchuk et al. 2016) Myös syväeutektisten liuottimien avulla voidaan esikäsitellä selluloosakuituja. Tätä käsitellään tarkemmin kohdassa 4.4 ”Selluloosan modifiointi DES-liuottimien avulla”.

2.4 Nanoselluloosan ominaisuuksia ja sovelluskohteita

Nanoselluloosamateriaali pystyy muodostamaan viskoosin suspension pienessä sakeudessa hydrofiilisen luonteensa ja suuren ominaispinta-alansa takia. Suurta vedensitomiskykyä voidaan hyödyntää esimerkiksi lääketieteessä, elintarviketeollisuudessa ja monissa hygieniavalmisteissa. Vedensitomiskyvyn takia nanoselluloosia voidaan käyttää myös reologian ja viskositeetin säätämisessä esimerkiksi päällysteaineissa, liimoissa, lakoissa, betonissa, maaleissa, lääkkeissä sekä kosmetiikka- ja elintarviketuotteissa. (Kangas 2014) Selluloosananokiteiden, mikro- ja nanofibrilloidun selluloosan ja bakteeriselluloosan hyödyntämistä on laajalti tutkittu esimerkiksi polymeerinanokomposiittien vahvistajana. Nanomateriaalin jakautuminen matriisissa ja vuorovaikutukset matriisin kanssa vaikuttavat kriittisesti materiaalin fysikaalisiin ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Nanopartikkelitäyteaine lisää matriisin kuormituksensietoa ja siten parantaa sen kantokykyä. (Dufresne et al. 2012)

CNF:ää voidaan hyödyntää sen keveyden ja lujuuden ansiosta monissa sovelluskohteissa, kuten paperin ja kartongin valmistuksessa sekä huokoisissa ja kevyissä materiaaleissa lisäämässä lujuutta. CNF:stä valmistetaan mekaanisesti lujia ja joustavia filmejä, joita on mahdollista hyödyntää vähentämään rasvan ja hapen läpäisevyyttä. Tästä ominaisuudesta on hyötyä esimerkiksi ruokapakkauksissa pilaantumisen ehkäisemisessä. CNF:stä valmistettua filmiä voidaan käyttää pakkausten muovikalvon korvaajana. Myös CNC:tä on tutkittu erityisesti kalvo- ja pakkaussovelluksia varten sen nestekideominaisuuksien ja filminmuodostuskyvyn takia. Puhtaus, lujuus ja bioyhteensopivuus tekevät BNC:stä sopivan moniin lääketieteen tarkoituksiin, esimerkiksi keinohoksi, implanteiksi tai haavasideiksi. Elintarvikekäytössä BNC voisi toimia reologian säädössä tai suspensioiden stabiloinnissa. BNC:tä voidaan käyttää esimerkiksi myös akustiikkamateriaaleissa, täyteaineena korkealaatuisessa paperissa sekä läpinäkyvissä filmeissä. (Gardner et al. 2008, Kangas 2014)

2.4.1 Lujuus

Nanoselluloosamateriaalit ovat lujia ja jäykkiä. Esimerkiksi TEMPO-hapetuksella tuotettujen yksittäisten nanokuitujen kimmokertoimen arvoksi on saatu $145,2 \pm 31,3$ GPa ja akselin suuntaisen kimmokertoimeksi on mitattu 65 GPa (vertailuna: alumiini 69 GPa, teräs 200 GPa). Nanoselluloosamateriaalien mekaanisia ominaisuuksia on määritetty myös niistä tuotettujen filmien lujuuden avulla. CNF-filmien vetolujuus vaihtelee välillä 129-312 MPa ja kimmokerroin välillä 6–17 GPa. Filmien lujuuteen vaikuttaa moni tekijä, esimerkiksi valmistusmenetelmä, neliömassa, paksuus ja tiheys, mikä tekee mekaanisten ominaisuuksien vertailusta haastavaa. (Kangas 2014)

2.4.2 Lämmönkestävyys

Lämpötilan noustessa hajoaminen tapahtuu, kun materiaalin kemialliset sidokset hajoavat. Mitä korkeampia lämpötiloja materiaali kestää, sitä parempi on sen lämpöstabiilisuus. (Tiwari & Hihara 2009) Kemiallisesti puhdistetun selluloosakuidun lämpöstabiilisuus paranee verrattuna puhdistamattomaan, sillä hemiselluloosa ja ligniini hajoavat alemmissa lämpötiloissa. Nanoselluloosan lämmönkestävyys on tärkeä huomioitava ominaisuus esimerkiksi biokomposiittisovelluksissa, joissa sulatusprosessi vaatii korkeita lämpötiloja. Esimerkiksi termoplastisille polymeereille sulatuslämpötila on yli 200°C. Siksi valmistusolosuhteiden ja mahdollisen pintakemian muokkauksen vaikutus kuitujen hajoamislämpötilaan on huomioitava. Termogravimetrinen analyysin avulla selvitetään, mikä on materiaalin alkuhajoamislämpötila, missä lämpötilassa hajoaminen on nopeinta ja mitkä ovat materiaalin massahäviöt lämpötilan funktiona. (Dufresne 2012) CNF:n pintakemian muokkaus voi vaikuttaa nanoselluloosan lämmönkestävyyteen. Esimerkiksi Fukuzumi et al. (2009) havaitsivat, että TEMPO-avusteisella hapetusprosessilla esikäsitelty CNF alkoi typpiatmosfäärissä hajota 200°C lämpötilassa, kun taas käsittelemätön selluloosa alkoi hajota vasta 300°C lämpötilassa. Syyksi alempaan hajoamislämpötilaan arveltiin natriumkarboksylaattiryhmien muodostumista C6-hydroksyyliiryhmään. Vastaavia tuloksia saivat Eyholzer et al. (2010) karboksimeetyloidulla CNF:llä. Toisaalta nanokuitujen, joiden pintaa muokattiin asetyloinnilla (Tingaut et al., 2010), lämpöstabiilisuus kasvoi asetyylipitoisuuden kasvaessa.

2.4.3 Reologia ja leikkausohenevuus

CNF on hydrofiilistä, sillä on korkea muototekijä ja se muodostaa alhaisenkin sakeuden vesiliuoksessa geelimäisen suspension. Suspensioiden leikkausohenevuus ja niiden reologian tiksotropia ilmenevät viskositeetin pienenemisenä sekoittavan tai leikkaavan voiman kasvaessa. (Nechyporchuk et al. 2016) CNF:n leikkausohenevuus on tärkeä ominaisuus esimerkiksi päällystyssovelluksissa ja teollisen prosessoinnin kannalta. (Klemm et al. 2011) CNC:n vesiliuos on kolloidinen dispersio, jonka pysyvyyteen vaikuttavat valmistuksessa käytetyt kemikaalit. Vaikka CNC:n vesiliuosten viskositeetti on alhaisempi kuin CNF-geelin, kummatkin liuokset ovat leikkausohenevia. (Kangas 2014)

2.4.4 Ominaispinta-ala, verkostonmuodostus ja kalvonmuodostus

Käsiteltäessä selluloosakuituja mekaanisesti tapahtuu kuidussa ulkoista ja sisäistä fibrillaatiota, jolloin kuituseinämät halkeilevat ja fibrillit erkanevat toisistaan vetysidosten löytyessä. Tällöin selluloosan spesifinen pinta-ala kasvaa, mikä tekee nanoselluloosasta reaktiivista ja tehostaa sen kemiallista muokattavuutta. CNF:n ominaispinta-ala on yleensä 100–200 m²/g ja CNC:n 150–250 m²/g. Selluloosa on luonnostaan hydrofiilistä pinnan hydroksyyliyhmiä takia. Nanofibrilloinnissa vapautuva suuri spesifinen pinta-ala tuo esille lisää hydroksyyliyhmiä, mikä kasvattaa materiaalin vedensitomiskykyä. Selluloosan kuituverkostossa vahvat vetysidokset kuitujen pinnan OH-ryhmien välillä tekevät verkostosta lujan. Nanoselluloosakuitujen suuri ominaispinta-ala, joustavuus ja pieni koko lisäävät edelleen verkoston lujuutta. Lisäksi CNF:n ja BNC:n muototekijä on suuri, mikä myös edistää verkstorakenteen vahvuutta. Nanoselluloosamateriaaleilla on myös kuivatettaessa kyky muodostaa yhtenäisiä kalvoja. Filminmuodostuskykyä käsitellään tarkemmin kohdassa 3 ”Nanoselluloosafilmit”. (Kangas 2014)

2.4.5 Säilyvyys, vesisuspensiot ja prosessointi

Orgaanisen luonteensa takia nanoselluloosien säilyttäminen vesisuspensionona voi johtaa bakteerikasvuun ja rakenteen hajoamiseen (Chauve & Bras 2014). Mikrobitoiminnan lisääntymisen lisäksi pilaantuminen muuttaa nanoselluloosan ominaisuuksia. Esimerkiksi

paperikäyttökohteissa CNF:n pilalle meneminen voi johtaa lujuusominaisuuksien ja viskositeetin madaltumiseen, sillä pilaantuminen muuttaa vedenpoisto- ja sitoutumiskykyä. (Finnish Bioeconomy Cluster 2013). Selluloosananomateriaalien säilyvyyttä voidaan parantaa oikeilla säilytysolosuhteilla. Säilytyslämpötila on kriittinen tekijä säilyvyyden ylläpidossa. Jäähdytys mahdollisimman pian valmistamisen jälkeen sekä kuljetus ja varastointi tarpeeksi viileässä lämpötilassa (+4 °C) pidentävät säilyvyyttä ja stabiilisuutta. Mikrobikontaminaatio tulisi minimoida välttämällä esimerkiksi kosketusta paljaaseen ihoon. Mikrobiperäistä pilaantumista voidaan ehkäistä myös käyttämällä UV-käsittelyä. Natriumatsidia (NaN_3) tai kloroformia voidaan käyttää, mutta näihin haitallisiin kemikaaleihin verrattuna UV-käsittely on vihrein vaihtoehto. Suolojen läsnäolon on havaittu aiheuttavan CNC:n flokkautumista ja agglomeroitumista vesisuspensioissa. (Chauve & Bras 2014)

Selluloosananomateriaalit valmistetaan yleisimmin vesisuspensioina, minkä hankaluuksina voivat olla vedenpoisto ja korkea viskositeetti, joka vaikeuttaa pumppaamista ja sekoittumista. (Finnish Bioeconomy Cluster 2013). Jos virtausnopeus on pieni, CNF-suspensio on tyypillisesti erittäin leikkausohenevaa. Tämä saattaa aiheuttaa suspensioon virtaushäiriöitä, kuten virtaama- ja paineenvaihteluita. Valitsemalla ja mitoittamalla pumppu sekä putkisto sopiviksi voidaan torjua häiriöitä. Korkean sakeuden nanoselluloosasuspensioita voidaan sekoittaa tehokkaasti suursakeussekoittimilla. Sakeiden suspensioiden pumppauksessa toimii parhaiten ruuvi- tai suursakeuspumppu. (Kangas 2014)

2.4.6 Hornifikaatio, kuivaus ja uudelleendispergointi

Hornifikaatio eli sarveistuminen tarkoittaa selluloosan kuiturakenteen pysyvää muutosta, joka tapahtuu veden poistuessa kuidun soluseinästä kuitujen kuivaamisen aikana. Tällöin kuidun huokokset romahtavat osittain tai kokonaan, ja viereiset solut muodostavat välilleen vetysidoksia, jotka estävät huokosten täyttymisen uudelleen vedellä. Hornifikaation seurauksena kuitu kutistuu, jäykistyy, ja sen turpoamiskyky pienenee, minkä seurauksena kuidun vedensitomiskapasiteetti, iskunkesto ja lujuusominaisuudet heikkenevät. Nämä vaikutukset ovat haitallisia mikro- ja nanofibrillointia ajatellen. Hornifikaation vaikutuksia voidaan mitata huokosten kokojakaumalla,

vedensitomiskyvyllä, kuidun kylläisyyspisteellä ja kiteisyydellä. Myös käytetty raaka-aine vaikuttaa hornifikaation voimakkuuteen. Korkeiden ligniini- ja hemiselluloosapitoisuuksien arvellaan ehkäisevän uusien vetysidosten muodostumista hornifikaation aikana ja siten helpottavan kuivatun selluloosamassan nanofibrillointia. (Hubbe et al. 2007, Kekäläinen 2016)

Hornifikaation takia nanoselluloosan uudelleendispergointi kuivaamisen jälkeen voi olla vaikeaa. Nanoselluloosa on kuitenkin taloudellisesti kannattavampaa kuljettaa ja varastoida kuivana pienempien tilavuuksien ja massojen takia. Uudelleendispergoituvuutta voidaan parantaa lisäämällä kuivatun nanoselluloosan joukkoon vesiliukoista polymeeriä (esimerkiksi karboksimeetyliselluloosaa tai ksantaania) tai hydrofiilistä komponenttia (esimerkiksi dekstriiniä tai vesiliukoista sokeria) 10-35 % nanoselluloosan kuivapainosta. Nanokuitujen pintaa voidaan myös modifioida kemiallisesti esimerkiksi asetyloinnin tai karboksimeetyloinnin avulla, mikä estää jonkin verran hornifikaatiota. Myös natriumkloridin lisäämisen suspensioon ennen pakastekuivausta on havaittu parantavan CNF:n myöhempää dispergointia, sillä NaCl vähentää kuivauksenaikaisten vetysidosten muodostumista. (Kangas 2014)

2.4.7 Nanoselluloosan kemiallinen modifiointi

Selluloosan kemiallisen modifioinnin avulla voidaan selluloosalle saada aikaan erilaisia ominaisuuksia eri käyttötarkoituksiin ja sovelluskohteisiin. Esimerkiksi varaustiheyttä kasvattamalla voidaan parantaa selluloosan vedensitomiskykyä ja lisätä suspensioiden viskositeettia. (Wallecan & Debon 2018) Tyypillisesti selluloosan modifiointi perustuu hydroksyyliyhien reaktioihin. (Gardner et al. 2008) Nanoselluloosamateriaalit ovat suuren spesifisen pinta-alansa takia erittäin reaktiivisia ja siksi niitä voidaan modifioida tehokkaasti ja monimuotoisesti. Muokkausmetodia valitessa tulee kuitenkin ottaa huomioon, että nanoselluloosan edulliset ominaisuudet, kuten lujuus tai morfologia, eivät huonone modifioinnissa. (Kangas 2014, Dufresne et al. 2012)

Nanoselluloosan luontaisen hydrofiilisyyden takia sen vuorovaikutus hydrofobisten polymeerien tai orgaanisten liuotinten kanssa on huonoa. Vuorovaikutusta voidaan parantaa muokkaamalla nanoselluloosan pintaa hydrofobisilla komponenteilla käyttäen

kovalenttisia tai ei-kovalenttisia sidoksia. Tyypillisiä menetelmiä hydrofobisointiin ovat asetylointi, graftaus, silylointi, kationisointi, karboksylointi ja pienten hydrofobisten molekyylien tai oligomeerien liittäminen adsorboimalla hydroksyyliiryhmiin. (Kangas 2014, Dufresne et al. 2012)

Modifioinnin avulla voidaan lisätä myös materiaalin muuta funktionaalisuutta tai stabiilisuutta. Esimerkiksi Andresen et al. (2007) graftasivat selluloosananokuituja ODDMAC-polymeerillä, jolloin nanoselluloosafilmille saatiin antimikrobisia ominaisuuksia. Sulfonointi saattaa parantaa nanoselluloosan stabiilisuutta vesisupensiossa lisäämällä repulsiota kuitujen välille. Karboksyloinnin avulla, käyttämällä esimerkiksi karboksिमetylointia tai TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) -avusteista selektiivistä hapetusta, on mahdollista parantaa nanoselluloosan stabiilisuutta vesiliuoksissa. Karboksyloinnissa hapetetaan kuidun pinnan vapaat OH-ryhmät karboksyyliiryhmiksi (COOH). Tämä estää kuitujen välisten vetysidosten syntymistä, mikä kasvattaa partikkeleiden välisiä repulsiovoimia (Klemm et al. 2011). Nämä käsittelyt voivat toimia myös esikäsittelyinä nanofibrillointia varten, kuten kerrottu aiemmin kohdassa 2.3. (Kangas 2014, Dufresne et al. 2012, Nechyporchuk et al. 2016)

3 NANOSELLULOOSAFILMIT

Nanoselluloosalla on taipumus muodostaa kalvorakenteita kuivuessaan. Nanoselluloosan suuri ominaispinta-ala, korkea muototekijä, verkostonmuodostus, hydroksyyliyhymien runsaus sekä hienojakoinen ja kiteinen rakenne tekevät filmeistä keveitä, mekaanisesti lujia, sileitä ja läpikuultavia. (Li 2020) Filmien lämpöstabiilisuus on hyvä, ne ovat tiheitä ja kemiallisesti reaktiivisia, mikä mahdollistaa niiden ominaisuuksien moninaisen muokkaamisen. (Tammelin & Vartiainen 2014) Nanoselluloosamateriaalin fibrilloitumisasteen kasvaminen ja siitä seuraava hienojakoisuus parantavat valmistetun filmin läpinäkyvyyttä. CNC muodostaa luonnostaan rajasakeuden ylittyessä järjestäytyneitä rakenteita, ja tätä ominaisuutta voidaan hyödyntää järjestäytyneiden filmirakenteiden valmistuksessa. (Kangas 2014)

3.1 Nanoselluloosafilmiä valmistus

Filmien valmistuksessa voidaan käyttää yksinkertaisia prosesseja, kuten suodatusta, veden haihduttamista, valua, liuotinvaihtoa, ruiskutusta ja spin coating -tekniikkaa. Tyypillisesti nanoselluloosan vesisuspensioille käytetään filmivalua tai veden haihduttamismenetelmää kaatamalla nanoselluloosasuspensio alustan päälle ja antamalla veden haihtua. Menetelmän haittana on kuitenkin sen hitaus. Myös ali- tai ylipainesuodatuksella voidaan valmistaa nanoselluloosafilmejä. (Österberg et al. 2013)

Filminmuodostuksen eräs haaste onkin veden poistaminen suspensioista. Vedenpoisto riippuu käytetyn nanoselluloosan morfologiasta ja funktionaalisuudesta. Lisäksi hyvin viskoosit nanoselluloosasuspensiot vaativat usein erillisen kaasukuplien poistovaiheen, koska kaasukuplat heikentävät erityisesti filmien mekaanisia ominaisuuksia sekä barrierominaisuuksia. Pelkästä nanoselluloosasta koostuvien filmien lisäksi voidaan valmistaa funktionaalisia hybridifilmejä lisäämällä filmeihin muita orgaanisia tai epäorgaanisiin materiaaleja. (Li 2020) Esimerkiksi Ji et al. (2017) valmistivat aminosavesta (aminoclay) ja karboksyyloidusta nanoselluloosasta joustavia hybridifilmejä, joilla oli erinomaisia mekaanisia ja optisia ominaisuuksia.

3.2 Nanoselluloosafilmiin ominaisuuksia

3.2.1 CNF-filmien mekaaniset ominaisuudet, pinnankarkeus ja läpinäkyvyys

CNF-filmit ovat jäykkiä ja niiden vetolujuus on korkea. Vetolujuus vaihtelee tyypillisesti välillä 100-200 MPa ja kimmokerroin välillä 5-10 GPa. Mekaaniset ominaisuudet vaihtelevat suuresti, sillä raaka-aineen kemiallinen koostumus sekä kemialliset ja mekaaniset esikäsittelyt, kuten TEMPO-hapetus, karboksimeetylaatio tai asetylaatio, vaikuttavat nanokuitujen kokoon, kokojakaumaan sekä muodostuvien filmien fibrilli-fibrilli-kontaktien määrään. Österberg et al. (2013) havaitsivat kuumapuristuskäsittelyn parantavan CNF-filmin lujuusominaisuuksia. Tämän arveltiin johtuvan nanokuitujen välille muodostuvien vetysidosten suuremmasta määrästä ja huokosten määrän vähentymisestä. Filmin pinnan karkeus riippuu nanoselluloosan koosta, kokojakaumasta ja filmin valmistustavasta. Tyypillisesti valamalla voidaan valmistaa sileitä filmejä. Filmit voivat olla läpikuultavia tai jopa täysin läpinäkyviä riippuen yksittäisten nanokuitujen dimensioista sekä filmin pinnankarkeudesta. CNF:stä valmistettujen ohuiden filmien läpinäkyvyys kasvaa mekaanisen prosessoinnin lisääntymisen myötä: materiaali on sitä läpinäkyvämpää, mitä hienojakoisempaa ja homogeenisempaa se on. (Tammelin & Vartiainen 2014)

3.2.2 CNF-filmien reaktiivisuus

Nanokuitujen suuren ominaispinta-alan ansiosta niiden pinnalla on paljon vapaita reaktiivisia hydroksyyli-ryhmiä ja ne ovat helposti kemiallisesti modifioitavissa. Pintaominaisuudet voivat kuitenkin muuttua merkittävästi filmien säilytyksessä. Kuivatuksen jälkeen hydrofiilisten filmien pinnalle kerääntyy usein hiilipitoinen kontaminaatiokerros, joka johtuu pinnan vapaaenergian minimoitumisesta. Suuri määrä vapaita OH-ryhmiä luo korkean pintaenergian, ja vapaat OH-ryhmät pyrkivät passivoitumaan kuivatuksen aikana molekyyliorientaation muutoksen takia tai ilmassa olevia epäpuhtauksia absorboimalla. Passivoituminen tekee filmistä vähemmän hydrofiilisen ja hankaloittaa kemiallista modifiointia, sillä osa OH-ryhmistä ei ole enää käytettävissä funktionalisointiin. Passivoitumista voidaan välttää liuotinvaihdolla ennen kuivausta, esimerkiksi käyttämällä metanolia tai asetonia. Passivoituneita filmejä voidaan

uudelleenaktivoida käyttämällä UV-säteily/otsoni -käsittelyä. (Tammelin & Vartiainen 2014)

3.2.3 CNF-filmit barriermateriaalina

Nanoselluloosasta valmistettujen filmien hapenläpäisevyys on alhainen, ne voivat pidättää myös rasvoja, ja niistä voidaan valmistaa läpinäkyviä tai läpikuultavia muovina muistuttavia materiaaleja esimerkiksi pakkaustarkoituksiin. CNF-filmit ovat kuitenkin herkkiä kosteudelle, mikä tekee niistä heikosti vesihöyryä pidättäviä. Selluloosamateriaali absorboi tai desorboi ilmankosteutta, kunnes se saavuttaa tasapainokosteuspitoisuuden. Tämä ilmiö vaikuttaa merkittävästi materiaalin barrierominaisuuksiin ja rajoittaa nanoselluloosan käyttöä joissakin sovelluskohteissa. Hapen ja kosteuden kulkeutumista materiaalissa voidaan kuvata aineen siirtymänopeudella (oxygen transmission rate, OTR tai water vapor transmission rate, WVTR) tai läpäisevyydellä (oxygen/water vapor permeability). (Tammelin & Vartiainen 2014) Siirtymänopeuksien avulla voidaan verrata eri materiaalien barrierominaisuuksia, sillä filmin paksuus ja materiaali vaikuttavat läpäisevyyteen. Lisäksi läpäisevyyteen vaikuttavat lämpötila, paine ja suhteellinen ilmankosteus. (Wang et al. 2018, Dufresne 2012)

3.2.4 Kaasun ja kosteuden läpäisevyys

Läpäisevyys on molekyylien kulkeutumista aikayksikössä tietyn paksuisen materiaalin tietyn pinta-alan läpi tietyssä paineessa. Ajavana voimana toimii konsentraatiogradientti, joka saa molekyylit diffundoitumaan materiaalissa. Läpäisevällä aineella (permeaatilla) on taipumus kulkeutua korkean konsentraation alueilta alhaisemman konsentraation alueille molekyylien satunnaisten liikkeiden seurauksena. Liukenemis-diffuusio-mekanismi (solubility-diffusion), jota voidaan soveltaa kaasun kulkeutumiseen materiaalin läpi, koostuu useista vaiheista: 1) Permeaatin adsorptio ja liukeneminen materiaalin rajapintaan, 2) permeaatin diffuusio materiaalissa konsentraatiogradientin suuntaisesti, ja 3) permeaatin liukeneminen ja lopulta desorptio, kun permeaatti diffundoituu ulos materiaalista toisen puolen rajapinnalta. (Tammelin & Vartiainen 2014)

Läpäisy nopeus on kaasumaisen permeaatin (molekyyli massan, koon ja kemian vaikutus), materiaalin barrierominaisuuksien (kemiallinen rakenne, polaarisuus, kiteisyys, orientaatio, täyteainepitoisuus, kosteus, pehmentyminen) ja lämpötilan funktio. Kaasun läpäisyominaisuudet filmien ja membraanien läpi määritellään tasapainotilassa olevan kaasun siirtymänopeutena (steady-state gas transmission rate) tai läpäisevyytenä (steady-state gas permeability). Siirtymänopeus (1) määritellään standardipaineessa ja -lämpötilassa olevan kaasutilavuuden etenemisenä materiaalin pinta-alayksikön läpi aikayksikössä. Läpäisevyyden (2) määritelmässä huomioidaan lisäksi materiaalin paksuus ja materiaalin poikki kulkeva paine-ero. (Tammelin & Vartiainen 2014)

$$\text{Kaasun siirtymänopeus} = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

$$\text{Kaasun läpäisevyys} = \frac{V \cdot L}{A \cdot t \cdot p} \quad (2)$$

joissa V on kaasun tilavuus (mL)
 A on pinta-alayksikkö (m²)
 t on tarkasteluaika (vrk)
 L on materiaalin paksuus (mm)
 p on paine-ero (atm)

Liukenemis-diffuusio-mekanismin lisäksi kaasun kulkeutuminen materiaalin läpi voi tapahtua huokosten ja reikien kautta. Hyvissä barrieromateriaaleissa tällaiset kohdat ovat diffuusion sijaan pääreitti läpäisevälle molekyylivuolle. Siksi materiaalissa olevat rakennevirheet voivat merkittävästi huonontaa muutoin hyviä barrierominaisuuksia. (Tammelin & Vartiainen 2014) Kemikaali, jolla on alhainen molekyylimassa, läpäisee yleensä polymeerin sen amorfisen alueen kohdalta, kun taas kiteisiä alueita pidetään läpäisemättöminä. CNF-filmien hyvät happibarrierominaisuudet johtuvat niiden tiheästä nanofibrillien muodostamasta verkostosta, sillä filmin huokokset ovat pääasiassa reitti läpäiseville molekyyleille. Huokosten monikanavainen rakenne hankaloittaa ja pidentää molekyylin etenemistä materiaalissa, mikä parantaa filmin barrierominaisuuksia. (Dufresne 2012, Nair et al. 2014, Tammelin & Vartiainen 2014)

3.2.5 Filmien termiset ominaisuudet

Filmien termisiin ominaisuuksiin vaikuttavat sekä nanoselluloosan valmistusprosessi että filmien kuivausprosessi, joka vaikuttaa vetysidosten määrään. (Lavoine et al. 2012). Esimerkiksi TEMPO-hapetettu selluloosa hajoaa kuumennettaessa useissa vaiheissa, ja lämpötilavälillä 225-231°C tapahtuu eniten hajoamista. Sonikaatioajasta riippuen selluloosan massa vähenee 60-80 %. Mitä pidempi sonikaatioaika, sitä suurempi massahäviö. Tämä saattaa johtua siitä, että nanofibrilloinnissa selluloosaan syntyvä suuri pinta-ala tehostaa massahäviötä lämpötilaa nostettaessa. (Johnson et al. 2008) Quiévy et al. (2010) tutkivat kuivatusprosessin vaikutusta homogenisoimalla valmistettuun nanoselluloosaan. Kuivatusprosessin aikana vesi poistui nanoselluloosasta, mikä johti nanokuitukimppujen muodostumiseen ja aggregaattien lähentymiseen. Nanokuitujen kontaktien määrän takia yksittäisten nanokuitujen hajoaminen johti myös ympäröivien kuitujen hajoamiseen. Kuivatulla CNF:llä oli huonompi lämpöstabiilisuus kuin alkuperäisillä kuiduilla, sillä hajoaminen alkoi jo alhaisemmissa lämpötiloissa. Jotkin jälkikäsitteilyt, esimerkiksi hydrofobisointi, voivat huomattavasti kasvattaa lämpöstabiilisuutta. (Lavoine et al. 2012).

3.2.6 Filmien muokkaus lisäaineilla

Hydrofiiliset filmit eivät ole hyviä barriermateriaaleja kosteutta vastaan, sillä vesihöyryn vesimolekyylit absorboituvat filmimateriaaliin. Materiaalissa oleva vesi toimii kuljettajana kaasuille huonontaan siten myös filmin kaasubARRIEROMINAISUUKSIA. (Dufresne 2012) CNF-filmien happibARRIEROMINAISUUKSIA saatiin eräissä tutkimuksissa parannettua hybridisaven avulla, vaikka suhteellinen ilmankosteus oli suuri (Liu et al. 2011, Liu & Berglund, 2012). Lisäämällä montmorilloniittiä CNF-filmiin saatiin barrierominaisuuksia parannettua sekä kuivemmissa (0–50% RH) että kosteammissa olosuhteissa (Wu et al. 2012). Liu & Berglund (2012) saivat alennettua hapen siirtymänopeutta lisäämällä CNF-filmiin 10 wt% kitosaania. Rodionova et al. (2011) huomasivat hapen siirtymänopeuden alenevan, kun CNF-filmin pintaa asetyloitiin etikkahapponanhydridillä. Tomé et al. (2010) havaitsivat, että hiilidioksidin, hapen ja typen läpäisy heikkenivät merkittävästi, kun BNC-filmejä esteröitiin heksanyylikloridilla. Reaktiossa rasvahappojen (jotka sisälsivät karboksyyli-ryhmän) alifaattiketjujen liittäminen filmin pintaan paransi sen hydrofobisuutta.

3.3 Selluloosananomateriaalien ympäristö-, terveys- ja turvallisuusnäkökohtia

Nanoselluloosamateriaalien ei ole pääasiallisesti todettu olevan vaarallisia tai myrkyllisiä ihmiselle tai luonnolle. Yleisesti biopohjaisten materiaalien turvallisuus perustuu niiden luontaiseen myrkyttömyyteen. Esimerkiksi puusta peräisin olevaa selluloosamassaa pidetään turvallisena materiaalina nanoselluloosien valmistuksessa ja sitä voidaan käyttää raaka-aineena ruokapakkausmateriaaleissa. Selluloosajauhetta ja mikrokiteistä selluloosaa käytetään elintarvikkeiden lisäaineina (E460). (Chauve & Bras 2014, Kangas 2014)

Nanomittakaavan koko ja siihen liittyvät erityisominaisuudet voivat kuitenkin vaikuttaa materiaalien turvallisuuteen. Pienikokoiset partikkelit voivat reagoida eri tavalla kuin saman materiaalin suuremman kokoluokan partikkelit, vaikka niiden kemiallinen koostumus olisikin sama. Esimerkiksi nanomateriaalien vuorovaikutukset solujen ja elävien organismien kanssa tai altistumismekanismit eivät ole kovin tunnettuja. Myös käytetty raaka-aine, valmistusmenetelmä ja tutkimusmenetelmät vaikuttavat tuloksiin. Selluloosananomateriaalien pienen koon ja ominaisuuksien monimuotoisuuden takia niiden käyttöturvallisuus tulee arvioida näytekohtaisesti. (Chauve & Bras 2014, Kangas 2014)

Valtaosassa tutkimuksia nanoselluloosalla ei ole todettu myrkyllisiä vaikutuksia, vaikka joissakin tutkimuksissa on havaittu lieviä solumyrkyllisiä ja perimämyrkyllisiä vaikutuksia, lieviä hidastavia vaikutuksia solujen lisääntymisnopeuteen ja viittauksia tulehdusreaktioihin. Useiden tutkimusten perusteella CNF osoittautui vähiten näitä vaikutuksia ilmentäväksi verrattuna selluloosananokiteisiin ja bakteeriselluloosaan. Myös konsentraatioriippuvuus vaikuttaa tuloksiin: pienemmät konsentraatiot aiheuttavat vähemmän oireita. Vaikutukset saattavat myös johtua nanoselluloosan säilyvyyden parantamiseksi käytetyistä biosideistä, näytteen bakteereista tai testausmenetelmästä. CNC ei ole useimpien tutkimusten mukaan merkittävästi myrkyllistä ympäristölle tai eliöille. Myös tuotannon aiheuttamien päästöjen vaikutukset ympäristöön eivät ole olleet merkittäviä. Yleisesti tuotteiden rekisteröinnin tietovaatimukset ovat korkeat ennen kaupallisia markkinointia. Säädöksen tiukkuuteen vaikuttaa käyttötarkoitus, eli kuinka

läheisessä kosketuksessa selluloosananomateriaali tulee olemaan ihmiskehoon. Materiaalin käyttäminen ruokapakkauksissa, elintarvikkeissa ja kosmetiikassa edellyttää tiukempien kriteerien täyttämistä kuin käyttö tuotteessa, teollisuudessa tai muussa prosessissa, jossa altistumisriski on vähäisempi. (Kangas 2014, Pitkänen et al. 2014)

3.4 Vihreän kemian periaatteet

Vihreän kemian tavoitteena on vähentää tai poistaa ympäristöön ja ihmiseen kohdistuvaa kemikaalialtistusta, vähentää vaarallisten aineiden käyttöä ja syntymistä prosesseissa, vähentää saastumista, säästää energiaa ja ehkäistä jätteen syntyä. Etsimällä vaihtoehtoisia, ympäristöystävällisiä reaktioreittejä ja kemikaaleja, pyrkien samaan aikaan reaktionopeuksien parantamiseen ja reaktiolämpötilojen alentamiseen, voidaan suojella ihmistä, ympäristöä ja taloutta. Uusiutuvia ja kierrätettäviä raaka-aineita käyttämällä ja tuotteiden elinkaarta pidentämällä noudatetaan myös vihreän kemian kanssa rinnan kulkevaa kestävästä kehitystä. (Basics of Green Chemistry 2020) Anastas & Zimmerman (2003) kuvailevat 12 vihreän kemian periaatetta. Niiden ideologia noudattaa seuraavia periaatteita: reaktion konversion maksimointi, jätteen tuoton minimointi reaktiosuunnittelun avulla, vaarattomien aineiden käyttö mahdollisuuksien mukaan, uusiutuvien materiaalien hyödyntäminen sekä energiatehokkaiden ja turvallisten prosessien suunnittelu.

Prosesseissa ja tuotteissa käytettävät materiaalit, energia, kemikaalit ja kemialliset synteesit on suunniteltava niin vaarattomiksi kuin mahdollista. Turvallisia liuottimia käyttämällä, oikeilla kemikaalivalinnoilla ja välttämällä apuyhdisteiden käyttöä voidaan estää onnettomuuksia ja vähentää kemikaalijätteen ympäristökuormaa. Jätteen synnyn ehkäiseminen kokonaan tai sen vähentäminen on taloudellisempaa kuin jätteen käsittely tai hävittäminen myöhemmin. Erotus- ja puhdistusprosessit suunnitellaan minimoimaan energian ja materiaalien kulutus. Maksimoidaan materiaalin (atomiekonomia), energian, tilan, ajan ja kapasiteetin tehokas käyttö. Prosessit suunnitellaan integroitaviksi vaihtoehtoisten energia- ja raaka-ainelähteiden kanssa. Tuotteet ja kemikaalit suunnitellaan siten, että niiden elinkaaren lopetus tai hävitys olisi mahdollisimman vaivatonta. Erilaisten materiaalien määrä tuotteissa tulee minimoida, jotta tuote olisi helpompi kierrättää tai purkaa osiin myöhemmää hyödyntämistä varten. Reaaliaikaisia

analyysejä käyttämällä voidaan prosesseja säätää mahdollisimman turvallisiksi ja ekologisiksi sekä välttää tarpeettomien sivutuotteiden muodostuminen. Suosimalla selektiivisiä katalyyttejä ja käyttämällä uusiutuvia lähtöaineita toteutetaan vihreän kemian tavoitteita. (Anastas & Zimmerman 2003, Basics of Green Chemistry 2020) Tässä diplomityössä noudatettiin vihreän kemian periaatteita eritoten hyödyntämällä syväeutektisia liuottimia ja siten välttämällä perinteisten orgaanisten liuottimien käyttöä.

4 SYVÄEUTEKTISET LIUOTTIMET

Tavoite toteuttaa vihreän kemian periaatteita ohjaa tutkimustyötä ja teollisuuden prosesseja kestävämpään sekä ihmiselle ja ympäristölle turvallisempaan suuntaan. Teollisuudessa käytetään edelleen runsaasti orgaanisia liuottimia, jotka ovat myrkyllisiä ja helposti haihtuvia, mikä aiheuttaa haihtuvien orgaanisten komponenttien (volatile organic compounds, VOC) haitallisia päästöjä ilmakehään. (Paiva et al. 2014) Näitä liuottimia on pyritty korvaamaan vihreämmillä vaihtoehdoilla, joita ovat esimerkiksi tässä työssä käytetyt syväeutektiset liuottimet (deep eutectic solvents, DES). Syväeutektiset liuottimet ovat monimuotoinen ja intensiivisesti tutkittu joukko kemikaaleja, jotka voivat toimia liuottimina, reagensseina tai katalyytteinä monissa sovelluksissa, kuten selluloosan kemiallisessa modifioinnissa, kemiallisissa synteeseissä, metallin pinnoituksessa tai erilaisten filmien valmistuksessa. (Zhang et al. 2012) DESien etuja ovat niiden helppo saatavuus ja valmistettavuus, kierrätettävyys, alhainen toksisuus, heikko syttyvyys, biohajoavuus, edullinen hinta sekä pieni höyrynpaine, joka vähentää VOC-päästöjä. DESien ominaisuuksia ovat myös korkea viskositeetti, atomiekonomia, korkea terminen stabiilitetti ja suhteellisen laaja lämpötilan vaihteluväli nestemäisessä olomuodossa. (Zhang et al. 2012, Paiva et al. 2014, Smith et al. 2014) DESeissä voidaan hyödyntää hyvin monenlaisia komponentteja ja niiden yhdistelmiä on runsaasti, joten DESien ominaisuuksia voidaan muokata monenlaisiin sovelluksiin (Francisco et al. 2013).

DES on nestemäinen liuos, joka on valmistettu sekoittamalla kahta tai useampaa suhteellisen halpaa ja vaaratonta komponenttia, esimerkiksi ureaa, glyserolia tai orgaanisia happoja, jotka kykenevät vuorovaikuttamaan toistensa kanssa vetysidoksilla. Tuloksena muodostuu eutektinen seos, jonka sulamispiste on huomattavasti alhaisempi kuin sen yksittäisillä komponenteilla, ja joka on yleensä nestemäisessä olomuodossa alle 100 °C lämpötiloissa. (Zhang et al. 2012) Ensimmäistä kertaa termiä “deep eutectic solvent” käyttivät Abbott et al. (2003) havaitessaan valmistamansa seoksen harvinaislaatuisia ominaisuuksia liuottimena. Seos perustui kvaternääriseen ammoniumsuolan ja vetysidoksen luovuttajan kompleksiin, ja he määrittelivät seoksen

ionisten nesteiden alalajiksi, jota voidaan käyttää liuottimena huoneenlämpötilassa tai sitä lähellä. (Abo-Hamad et al. 2015, Wagle et al. 2014)

4.1 Ioniset nesteet ja syväeutektitiset liuottimet

Ioniset nesteet (ionic liquids, IL) ovat liuottimia, jotka muodostuvat ainoastaan ioneista. Ne ovat tyypillisesti orgaanisia suoloja, jotka ovat alle 100 °C lämpötilassa nestemuodossa. (Smith et al. 2014) Ionisia nesteitä pidetään yleisesti lupaavina liuottimina biomassan esikäsittelyssä ja muokkauksessa, sillä ne kykenevät liuottamaan tehokkaasti selluloosaa, ligniiniä ja käsittelemätöntä biomassaa. (Asaadi et al. 2018) Ionisten nesteiden valmistus vaatii kuitenkin usein monimutkaisia, myrkyllisiä ja kalliita prosesseja sekä kemikaaleja, ja niiden kierrättäminen voi olla hankalaa. Nämä tekijät haittaavat ionisten nesteiden käyttöä teollisissa prosesseissa. Myös ionisten nesteiden bioyhteensopivuus entsyymien ja organismien kanssa on usein huono. (Zhang et al. 2012)

Yleisimmin käytetyt ioniset nesteet voidaan jakaa kahteen kategoriaan: 1) metallihalidien (esimerkiksi AlCl_3) ja orgaanisten suolojen (yleensä tyypipohjaisten) eutektisista seoksista muodostuneisiin nesteisiin sekä 2) erillisten anioneiden (kuten PF_6 tai esimerkiksi bis(trifluorometaaniesulfonyyli)imidi $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$) muodostamiin nesteisiin. Ensimmäisen liuotinkategorian suurin rajoite on herkkyys ilmalle ja kosteudelle, mikä johtuu AlCl_3 :n nopeasta hydrolyysistä kosteuskontaktissa. Käyttämällä vakaampaa metallihalidia, kuten ZnCl_2 , voidaan vähentää jonkin verran kosteusherkkyyttä. Ensimmäisen kategorian ioniset nesteet ovat nestemäisiä alhaisissa lämpötiloissa (soveltuvassa eutektisessa seoksessa) johtuen kookkaiden kompleksionien muodostumisesta, mikä alentaa ionien varaustiheyttä ja sitä kautta systeemin hilaenergiaa johtaen seoksen alhaisempaan jähmettymispisteeseen. Toisen kategorian ioniset nesteet taas muodostuvat ainoastaan erillisistä ioneista. (Smith et al. 2014)

Käyttämällä hydrofobisempia anioneita voidaan parantaa ionisen nesteen ilman- ja kosteudensietokykyä sekä laajentaa sen elektrokemiallista toiminta-aluetta. Yhdistelymahdollisuuksien ansiosta erilaisten ionisten nesteiden kombinaatioiden lukumäärä on arvioiden mukaan 10^6 . Ioniset nesteet ovat siis erittäin muunneltavia liuottimia, mikä mahdollistaa useita spesifejäkin käyttökohteita. Jotta ioniset nesteet

voisivat olla hyviä vaihtoehtoja vedelle ja muille liuottimille, niiden valmistuksen tulisi kuitenkin olla yksinkertaista ja taloudellista. (Smith et al. 2014)

DESeillä on monia samankaltaisia fysikaaliskemiallisia ominaisuuksia (esimerkiksi tiheys, viskositeetti, sähkönjohtavuus, taitekerroin, pintajännitys ja kemiallinen inerttiys) kuin perinteisesti käytetyillä ionisilla nesteillä, minkä takia DESejä pidetään yleisesti ionisten nesteiden uutena alaluokkana. (Zhang et al. 2012) DESejä voidaan kuitenkin muodostaa myös ei-ionisista komponenteista. (Sirviö et al. 2015) Verrattuna ionisiin nesteisiin, DESit ovat usein halvempia, ympäristöystävällisempiä, niiden valmistus on yksinkertaisempaa, eikä niiden puhdistamiseen tarvitse erillistä prosessivaihetta. Lisäksi DESit ovat kemiallisesti pysyvämpiä veden kanssa, bioyhteensopivia ja niitä voidaan valmistaa luonnosta peräisin olevista komponenteista. DESien reaktiivisuudessa voi kuitenkin olla haittana tarpeettomien sivutuotteiden muodostuminen. Ionisia nesteitä pidetään vihreinä kemikaaleina, vaikka ne ovat usein myrkyllisiä ja biohajoamattomia. (Zhang et al. 2012, Paiva et al. 2014) Toisaalta, vaikka DESien lähtökomponentit voivat olla vaarattomia, itse DES voi olla haitallinen (Smith et al. 2014).

Myrkyllisyys ja biohajoavuus

DESien yksi suurimpia etuja ionisiin nesteisiin verrattuna on, että DESit voidaan valmistaa luonnollisista primäärisistä aineenvaihduntatuotteista, ja siksi niiden myrkyllisyys on huomattavasti alhaisempi kuin ionisilla nesteillä. Hayyan et al. (2013a, 2013b) arvioivat kolmen fosfoniumpohjaisen DESin myrkyllisyyttä sekä solumyrkyllisyyttä tutkimalla niiden vaikutusta katkarapulajiin ja kahteen bakteerikantaan. Katkarapututkimus osoitti, että myrkyllisyys riippuu DESin rakenteesta, viskositeetista ja konsentraatiosta, ja että DESillä on lähtökomponentteihinsa verrattuna suurempi myrkyllinen vaikutus. DESit olivat myrkyllisiä myös bakteereille, eli mainittuja DESejä voitaisiin mahdollisesti hyödyntää antibakteerisina aineina. Vaikutuksen arveltiin johtuvan bakteerien soluseinän häiriintymisestä DES-liuoksen delokalisoituneiden varausten läsnäolon takia. Hou et al. (2013) vertailivat DESin ja imidazolium-pohjaisen ionisen nesteen vaikutusta hermostolle välttämättömän entsyymin (acetylcholinesterase, AChE) toimintaan. DESin inhiboiva vaikutus entsyymin toimintaan oli pienempi kuin ionisen nesteen, vaikkakin sillä varauksella, että

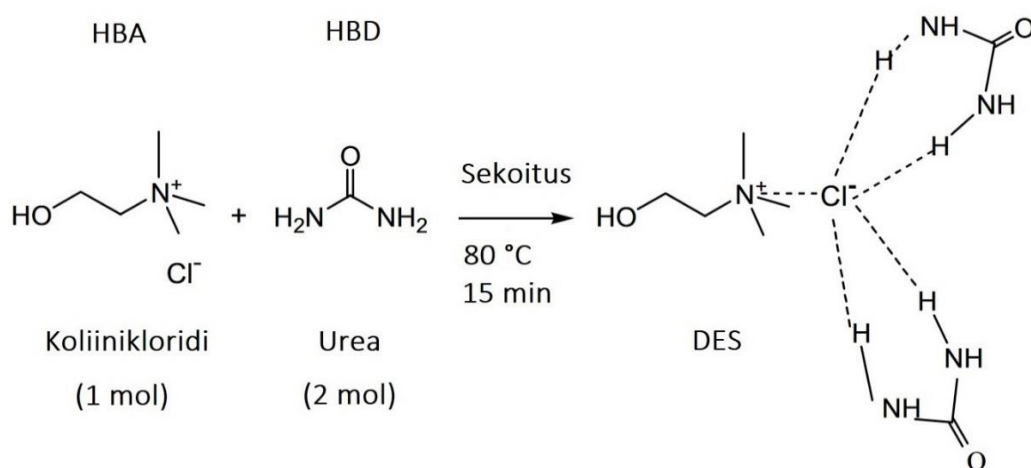
DESin koostumuksen muuttaminen saattaa vaikuttaa lopputulokseen. Myös he havaitsivat DESien antimikrobisia ominaisuuksia. Paiva et al. (2014) testasivat solujen elinkelpoisuutta niiden oltua kontaktissa ”luonnollisiin syväeutektisiin liuottimiin” (natural deep eutectic solvent, NADES) noudattaen ISO/EN 10.993-standardia ja vertasivat tuloksia imidazolium-pohjaisiin ionisiin nesteisiin. Tulosten perusteella NADES ei osoittanut selkeää solumyrkyllistä vaikutusta. Frade et al. (2013) raportoivat koliinipohjaisten liuosten olevan yleisesti myrkyttömiä, vaikkakin konsentraatiolla on ymmärrettävästi vaikutusta solujen elinkelpoisuuteen. (Paiva et al. 2014)

Uusien liuottiminen biohajoavuus ja ympäristövaikutukset ovat kriittinen tekijä niiden suunnittelussa. DESien lähtökomponenttien luonnonmukaisuuden, biohajoavuuden ja ympäristöneutraaliuden uskotaan tekevän DESeistä vähemmän ympäristöä kuormittavia ja biohajoavampia ionisiin nesteisiin verrattuna. Hou et al. (2013) tutkivat DESin biohajoavuutta, erityisesti anaerobista hajoamista, tutkimalla erilaisten mikro-organismien kykyä hajottaa DESiä. 21 päivän jälkeen useimmat DESien komponentit olivat jopa 80% hajonneet, mikä johtui lähinnä koliinikationin vaikutuksesta. (Paiva et al. 2014)

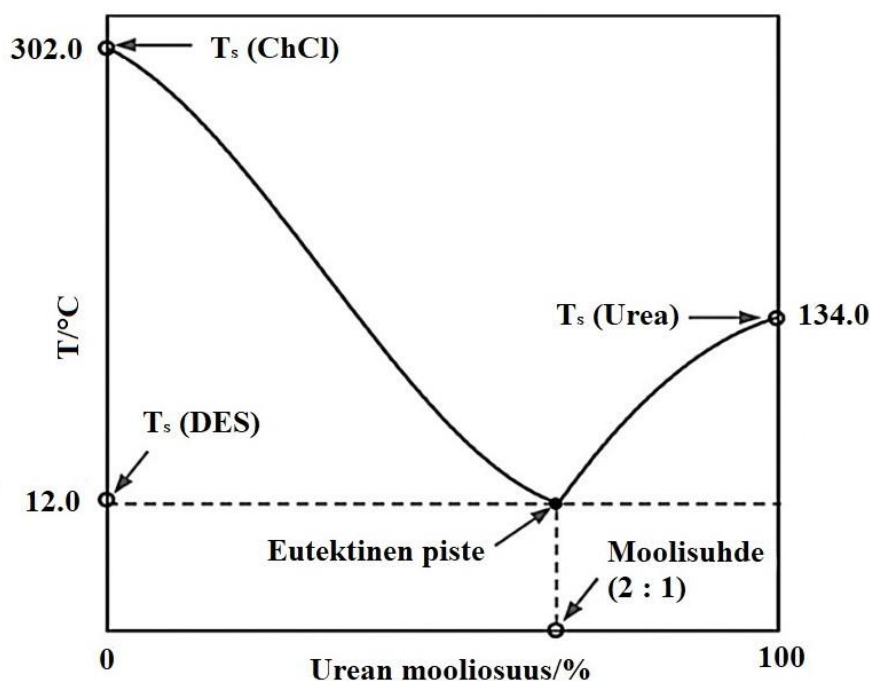
4.2 Syväeutektisten liuottimien rakenne

DESit valmistetaan tyypillisesti sekoittamalla lämmitettäessä kvaternääristä ammoniumsuolaa eli vetysidoksen vastaanottajaa (hydrogen bond acceptor, HBA) metallisuolojen tai muun vetysidoksen luovuttajan kanssa (hydrogen bond donor, HBD), jolla on kyky muodostaa kompleksi kvaternäärisen ammoniumsuolan halidianionin kanssa. (Zhang et al. 2012) Myös kvaternäärisen fosfoniumkationin halidisuolon kompleksoiminen on tavallista. Vetysidoksen luovuttajana voi toimia esimerkiksi urea, glyseroli tai etyleeniglykoli. DESeille ominainen alhainen sulamispiste verrattuna lähtöaineisiin johtuu vahvoista vetysidoksista, jotka estävät lähtöaineita kiteytymästä. Vetysidoksen luovuttajan ja vetysidoksen vastaanottajan vuorovaikutus siis vähentää lähtöaineiden keskinäistä vuorovaikutusta. Vetysidokset saavat aikaan myös varausten delokalisaatiota, joka alentaa seoksen sulamispistettä. (Sirviö et al. 2015, Smith et al. 2014) DESit sisältävät myös suurikokoisia, epäsymmetrisiä ioneja, joilla on alhainen hilaenergia ja siksi alhaiset sulamislämpötilat (Smith et al. 2014).

Tutkimuksessaan Abbott et al. (2001) kuumensivat useita kvaternäärisiä ammoniumsuoloja ZnCl_2 :n kanssa ja saatujen seosten sulamispisteet mitattiin. Alhaisin sulamispiste, $23\text{--}25^\circ\text{C}$, saatiin käyttämällä koliinikloridia [ChCl , $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$] ammoniumsuolona. Tätä tutkimusta laajentamalla on löydetty suuri määrä eutektisia suolojen ja vetysidosten luovuttajien seoksia. Esimerkiksi koliinikloridin ja urean yhdistelmä moolisuhteessa 1:2 on hyvin yleisesti käytetty, sillä koliinikationi on myrkytön ja verrattain edullinen. Sitä käytetään esimerkiksi vitamiinin esiasteena sekä lisäaineena eläinten ruokinnassa. Ureaa taas käytetään laajasti lannoitteena. Komponenttien sopiva (eutektinen) moolisuhde antaa seokselle alhaisimman sulamispisteen. (Smith et al. 2014) Kuvassa 3 on esitetty koliinikloridi-urea-DESin muodostuminen, kun komponentteja sekoitetaan 80°C lämpötilassa moolisuhteessa 1:2. Kuvassa 4 on koliinikloridin ja urean muodostaman DESin faasidiagrammi. Siitä voidaan havaita, kuinka DESin komponenttien moolisuhteen muutos vaikuttaa sen olomuodon muutoksiin. Eutektisessä pisteessä saavutetaan seoksen alhaisin sulamislämpötila, joka koliinikloridi-urea-DESin tapauksessa (moolisuhteella 1:2) on 12°C . Koliinikloridin sulamislämpötila $T_s(\text{ChCl})$ on 302°C ja urean 133°C . (Dutta & Nath 2017)



Kuva 3. Koliinikloridi-urea-DESin muodostuminen (mukaiillen Galehassadi & Pourreza 2018)



Kuva 4. Koliinikloridin ja urean faasidiagrammi (mukaillen Dutta & Nath 2017).

Pääpiirteisesti DESejä voidaan Smithin et al. (2014) mukaan kuvata kaavalla (3)



jossa Cat^+ on ammonium-, fosfonium- tai sulfoniumkationi,
 X^- on Lewisin emäs (tavallisesti halidianioni),
 z on se määrä Y-molekyylejä, jotka vuorovaikuttavat anioniin,
 Y on Lewisin tai Brønstedin happo.

Vetysidosvuorovaikutus muodostuu emäksen X^- ja hapon Y välille. Edelleen Smithin et al. (2014) esittämänä DESit jaetaan neljään ryhmään niiden kompleksinmuodostajan perusteella (Taulukko 1):

Taulukko 1. DESien yleiseen kaavaan ja kompleksinmuodostajaan perustuva luokittelu (Smith et al. 2014).

Tyyppi	Yleinen kaava	Kompleksinmuodostaja
I	$\text{Cat}^+ \text{X}^- z \text{MCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$
II	$\text{Cat}^+ \text{X}^- z \text{MCl}_x \cdot y \text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$
III	$\text{Cat}^+ \text{X}^- z \text{RZ}$	$\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{COOH}, \text{OH}$
IV	$\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^-$	$\text{M} = \text{Al}, \text{Zn}$ ja $\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{OH}$

Tyyppi I DESit muodostuvat kvaternäärisestä ammoniumsuolasta ja metallihalideista. I-tyypin DESit ovat eniten tutkittuja, koska kvaternääristen ammoniumkationien tiedetään olevan turvallisia, myrkyttömiä ja halpoja. Kuitenkin hydratoitumattomia metallihalideja, joiden sulamispiste on tarpeeksi alhainen, on rajallinen määrä. (Smith et al. 2014, Zhang et al. 2012)

Tyyppi II DESit koostuvat kvaternäärisestä suolasta (kuten koliinikloridista) ja hydratoituneista metallihalideista, jotka ovat suhteellisen halpoja, mutta eivät ole herkkiä ilmalle tai kosteudelle. Siksi niiden käyttö on mahdollista suuren mittakaavan teollisissa prosesseissa. (Smith et al. 2014, Zhang et al. 2012)

Tyyppi III DESit syntyvät kvaternäärisestä suolasta ja vetysidoksen luovuttajasta, esimerkiksi amideista, karboksyylihapoista ja alkoholeista. Näitä nesteitä on helppo valmistaa, ne eivät juuri reagoi veden kanssa, ja monet ovat biohajoavia sekä suhteellisen edullisia. III-tyypin DESit kykenevät liuottamaan useita siirtymämetallisuoloja, kuten oksideja ja klorideja. Nämä DESit ovat pitkälti mukautettavissa erilaisiin sovelluskohteisiin, koska vetysidoksen luovuttajaksi on useita vaihtoehtoja, ja HBD on komponentti, joka vaikuttaa DESin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Erilaisia sovelluskohteita ovat esimerkiksi glyserolin poistaminen biodieselistä, metallioksidien prosessointi ja selluloosajohdannaisien valmistus. (Smith et al. 2014, Zhang et al. 2012)

Tyypin IV DESit valmistetaan metallihalidisuolasta ja vetysidoksen luovuttajasta. Epäorgaaniset kationit eivät yleensä muodosta alhaisen sulamispisteen eutektisia seoksia niiden korkean varaustiheyden takia, minkä takia esitetyt metallisuolat eivät normaalisti ionisoituisi ei-vesipohjaisessa liuoksessa. ZnCl_2 :n on kuitenkin todistettu muodostavan eutektisia seoksia vetysidoksen luovuttajina toimivien urean, etyleeniglykolin, asetamiinin tai 1,6-heksanediolin kanssa. (Smith et al. 2014, Zhang et al. 2012)

4.3 Syväeutektisten liuottimien ominaisuudet

Ionisten nesteiden tapaan DESien kemiallisia ominaisuuksia voidaan muokata. Yhdistelemällä erilaisia kvaternäärisiä ammoniumsuoloja erilaisten vetysidosten luovuttajien kanssa voidaan valmistaa käyttökohdespesifejä DESejä esimerkiksi reagenssiksi, liuottimeksi tai katalyytiksi. Näiden liuottimien fysikaaliskemialliset ominaisuudet, esimerkiksi sulamis- ja jähmettymispiste, tiheys, viskositeetti, vetysidosten muodostamiskyky, johtokyky ja pH, vaihtelevat paitsi valitun komponenttiyhdistelmän, myös komponenttien moolisuhteen perusteella. (Zhang et al. 2012, Smith et al. 2014) Ionisiin nesteisiin ja muihin molekulaarisiin liuottimiin verrattuna DESien viskositeetti on korkeahko ja johtokyky matala. Tämä johtuu ionien suuresta koosta ja suhteellisesta vapaasta tilavuudesta DES-systeemeissä. Myös molaarisen johtokyvyn ja viskositeetin välillä on havaittu olevan korrelaatio. (Smith et al. 2014)

4.3.1 Termiset ominaisuudet ja faasikäyttäytyminen

Aiemmin mainitusti DESit valmistetaan sekoittamalla kahta tai useampaa kiinteää tai nestemäistä ainetta, jolloin syntyy vetysidosten avulla nestefaasi, jonka jähmettymispiste on matalampi kuin lähtöaineilla. Kun esimerkiksi koliinikloridia ja ureaa sekoitetaan moolisuhteessa 1:2, eutektisen seoksen jähmettymispiste on 12 °C, joka on huomattavasti alhaisempi kuin koliinikloridin (302 °C) tai urean (133 °C). Vuorovaikutus halidianionin ja urean (HBD) välillä saa aikaan tämän jähmettymispisteen alenemisen. Kaikkien löydettyjen DESien jähmettymispisteet ovat alle 150 °C. DESit, joiden jähmettymispiste on alle 50 °C, ovat kiinnostavia, sillä niitä voidaan käyttää monessa käyttökohteessa edullisina ja turvallisina liuottimina. (Zhang et al. 2012)

Raaka-aineiden runsaudesta ja monimuotoisuudesta huolimatta huoneenlämpötilassa nestemäisten DESien määrä on edelleen rajallinen. Esimerkiksi urea ja 2,2,2-trifluoroasetamidi kykenevät vahvan vetysidosten muodostamiskykynsä takia muodostamaan koliinikloridin kanssa huoneenlämpötilassa nestemäisiä DESejä. Myös käytettäessä HBD:nä karboksyylihappoja tai sokerijohdannaisia voidaan aikaansaada huoneenlämpötilassa nestemäisiä DESejä. HBD:n valinta, orgaanisen suolan luonne (kuten ammonium- tai fosfoniumsuola) ja komponenttien moolisuhde vaikuttavat jähmettymislämpötilaan. Selkeää yhteyttä DESien jähmettymispisteiden ja lähtökomponenttien sulamispisteiden välillä ei juuri ole, mutta käytettäessä happoja HBD:nä on havaittu, että molekyyli­massaltaan verrattain alhaisin happo saa aikaan alhaisimman jähmettymislämpötilan. Abbott et al. (2004) totesivat, että HBD-suola-eutektisten seosten jähmettymispiste riippuu DESin hilaenergiasta, anionin ja HBD:n vuorovaikutuksesta ja nestefaasin muodostumisen aikaansaamista entropiamuutoksista. (Zhang et al. 2012)

4.3.2 Tiheys

Useimpien DESien tiheys on suurempi kuin veden. Esimerkiksi DES-tyypin IV ZnCl_2 -HBD eutektisten seosten tiheydet ovat korkeampia kuin $1,3 \text{ g/cm}^3$, mutta vaihtelevat käytetyn HBD:n ja komponenttien moolisuhteen mukaan (ZnCl_2 -urea-seoksen (1 : 3,5) tiheys on $1,63 \text{ g/cm}^3$ ja ZnCl_2 -asetamidi-seoksen (1 : 4) $1,36 \text{ g/cm}^3$). Tiheyserojen uskotaan johtuvan erilaisesta molekyylien järjestäytymisestä tai pakkautumisesta DESissä. Molempien DESien tiheydet olivat myös suurempia kuin kummankaan HBD:n (urea: $1,32 \text{ g/cm}^3$ ja asetamidi: $1,16 \text{ g/cm}^3$). Tätä ilmiötä voidaan selittää ”aukkoteorialla” (hole theory). (Zhang et al. 2012) Aukkoteorian mukaan ionisen materiaalin sulaessa muodostuu materiaaliin (tässä tapauksessa DESiin) tyhjiä tiloja, aukkoja, jotka saavat alkunsa tiheyden vaihteluista lämpötilan muuttumisen seurauksena. Aukot ovat satunnaisen kokoisia, satunnaisissa paikoissa ja muuttuvat jatkuvasti. (Smith et al. 2014) Kun esimerkiksi ZnCl_2 sekoitetaan ureaan, keskimääräinen aukon säde pienenee, mikä johtaa DESin tiheyden hienoiseen kasvuun verrattuna pelkkään ureaan. DESin tiheyden mittaaminen lämpötilan funktiona kokeellisesti on hankalaa. (Zhang et al. 2012) Shahbaz et al. (2011) kehittivät menetelmän, jolla DESien tiheyttä eri lämpötiloissa kyetään ennustamaan $\pm 1,9 \%$ virhemarginaalilla vertaamalla mitattuja ja ennustettuja tiheyksiä.

DESien tiheydet pienenevät lineaarisesti lämpötilan noustessa. Korkeammassa lämpötilassa molekyylit liikkuvat nopeammin, luovat siten lisää tilaa ja tuloksena tiheys pienenee. (Smith et al. 2014)

4.3.3 Viskositeetti

Lukuun ottamatta ChCl-etyleeniglykoli-seosta, useimpien DESien viskositeetti on verrattain korkea (>100 cP) huoneenlämpötilassa. DESien potentiaalia vihreinä liuottimina voitaisiin paremmin hyödyntää, jos niiden viskositeettia saataisiin alennettua. Korkea viskositeetti on usein seurausta laajasta vetysidosten verkostosta komponenttien välillä, mikä huonontaa vapaiden komponenttien liikkuvuutta DESissä. Suuri ionikoko ja hyvin pieni huokostilavuus, elektrostaattiset voimat ja van der Waals -voimat aiheuttavat myös korkeaa viskositeettia. Kaksikomponenttiseoksissa lähinnä vetysidokset, elektrostaattiset vuorovaikutukset ja van der Waals -voimat ovat merkityksellisiä viskositeetin kannalta. (Zhang et al. 2012)

Yleisesti eutektisten seosten viskositeettiin vaikuttavat pääasiassa komponenttien kemiallinen luonne (käytetty orgaaninen suola ja HBD sekä niiden moolisuhte), lämpötila ja vesipitoisuus. Esimerkiksi ChCl-pohjaisen DESin viskositeetti riippuu pitkälti HBD:stä: ChCl/etyleeniglykoli (1 : 2) -DESin viskositeetti on 37 cP ($T = 25^{\circ}\text{C}$) ja ChCl/malonihappo (1 : 2) -DESin 1124 cP ($T = 25^{\circ}\text{C}$). Sokerijohdannaiset ja karboksyylihapot HBD:na aiheuttavat DESille korkean viskositeetin muodostamalla molekyylien välisen kestävämmän vetysidosverkoston, joka rajoittaa systeemin liikkuvuutta. Moolisuhteen merkitys käy ilmi esimerkiksi ChCl/glyseroli-DESissä, jossa ChCl:n mooliosuuden kasvattaminen pienentää viskositeettia, sillä glyserolin koheesioenergia ei riitä pitämään vetysidosverkostoa kasassa. Myös vapaa tilavuus vaikuttaa viskositeettiin, minkä takia aukkoteoriaa voidaan hyödyntää alhaisen viskositeetin DESien suunnittelussa. Keskimääräinen aukon koko on pienempi alhaisemman lämpötilan systeemeissä, jolloin varsinkin suurikokoisemman ionin liikkuminen vapaaseen tilaan on hankalaa, jolloin viskositeetti on korkea. Aukkoteoriaa voidaan käyttää suunnittelussa tuottamalla nestettä, jossa on pieni pintajännitys ja siksi suuremmat aukot. (Zhang et al. 2012, Smith et al. 2014). Esimerkiksi pienten kationien tai fluorattujen HBD:iden käyttö voi johtaa alhaisemman viskositeetin DESien

muodostumiseen. Ionisten nesteiden tavoin myös useimpien DESien viskositeetti muuttuu merkittävästi lämpötilan funktiona: viskositeetti alenee lämpötilan noustessa Arrheniuksen mallia noudattaen. (Zhang et al. 2012) Tämän on empiirisesti todettu korreloivan ionikoon ja nesteen aukkojen keskimääräisen säteen suhteen kanssa. (Smith et al. 2014)

4.3.4 Vesipitoisuuden vaikutus

Yleensä DESin komponentit ovat erittäin hygroσκοoppisia, eli ne absorboivat vettä itseensä. Sen sijaan DES itsessään on useimmiten vähemmän hygroσκοoppinen, mutta veden absorboitumista ilmasta on kuitenkin hankala välttää. Jotkin materiaalin epäpuhtaudet voivat reagoida veden kanssa tietyissä lämpötiloissa johtaen haitallisten tai korroosiota aiheuttavien sivutuotteiden muodostumiseen, minkä takia vesipitoisuuden vaikutuksen tutkiminen on tärkeää. Vesi on liuottimena ylivoimainen, mikä johtuu useista tekijöistä. Veden kyky muodostaa vetysidoksia monien aineiden kanssa johtuu sen suuresta polaarisuudesta, jonka takia vesi voi sekä luovuttaa (HBD) että vastaanottaa (HBA) vetysidoksen. Vesi voi häiritä ionien koordinaatiokehää, mikä suosii vuorovaikutuksia ja syntyvän DESin entropista tilaa. Siksi vesi todennäköisimmin muodostaa vetysidoksia DESin hygroσκοoppisten lähtökomponenttien kanssa, jolloin vedestä tulee osa DESin rakennetta. (Francisco et al. 2013)

On mahdollista valmistaa DESejä niiden komponenttien hydratoiduista muodoista, kuten hydratoiduista suoloista tai hapoista. Veden sisällyttämisellä rakenteeseen on kuitenkin sama vaikutus kuin DESin koostumuksen muuttamisella, minkä takia hydratut suolat tai hapot eivät muodosta DESiä samankaltaisella moolisuhteella kuin vedettömät suolat tai hapot. Veden tiheys ja viskositeetti ovat alhaisemmat kuin tavallisimmilla DESeillä, minkä takia veden lisäys laskee DESin tiheyttä ja viskositeettia. Viskositeetti kuitenkin laskee enemmän kuin suhteellinen tiheys. (Francisco et al. 2013)

4.3.5 Liuotinominaisuudet

DESien liuotinominaisuudet ovat erinomaiset johtuen niiden kyvystä luovuttaa tai vastaanottaa elektroneja tai protoneja vetysidoksen muodostamiseksi. Ionisten nesteiden tapaan DESit liuottavat hyvin hiilidioksidia. Siksi niillä on potentiaalia kemiallisissa

prosesseissa esimerkiksi kaasujen erotuksessa, puhdistuksessa sekä hiilidioksidin kemiallisessa kiinnityksessä. CO₂:n liukeneminen DESissä riippuu paineesta, lämpötilasta, DESin moolisuhteesta sekä vesipitoisuudesta. DESit pystyvät myös liuottamaan metallioksidea, mikä saattaisi toimia vihreänä elektrokemiallisena menetelmänä metallien kierrätyksessä ja erotuksessa. Metallioksidien liukenevuus riippuu huomattavasti DESin komponenteista sekä lämpötilasta. On myös oksidea, kuten aluminaatit ja silikaatit, jotka eivät liukene DESiin. Liukenevuuseroja voitaisiin hyödyntää esimerkiksi elektrolyysissä metallien selektiivisen talteenoton menetelmänä. (Zhang et. al. 2012)

4.3.6 Liuottimien kierrätettävyys

Ukkola (2017) tutki koliinikloridi-urea-pohjaisen DESin kierrätettävyyttä ja uudelleenkäyttöä CNF:n valmistuksessa sekä kierrätyksen vaikutusta DESin koostumuksen ja kuitujen ominaisuuksien muutoksiin. DESiä kierrätettiin viisi kertaa ja havaittiin, että DESin uudelleenkäyttö ei vähentänyt sen tehokkuutta. DESin fysikaaliskemialliset ominaisuudet eivät huomattavasti muuttuneet, vaikka DESiin oli muodostunut 2,77 % (mooliosuus) karbakoliinia ja liennut hemiselluloosaa kierrätyskertojen esikäsittelyissä, minkä takia DESin väri muuttui kellertäväksi. DESin lämpökäyttäytyminen ei juuri muuttunut kierrätyskertojen takia. Kuitujen fibrilloitavuus, ominaisuudet sekä valmistetut filmit säilyivät samankaltaisina riippumatta kierrätyskertojen määrästä. Koliinikloridi-urea-DESin todettiin olevan kierrätettävissä ilman erillisiä puhdistusvaiheita, mikä tarjoaa potentiaalisen vihreän kemian menetelmän selluloosan esikäsittelyksi.

4.4 Selluloosan modifiointi DES-liuottimien avulla

Useita kemiallisia ja entsyymaattisia esikäsittelyitä on käytetty heikentämään selluloosakuitujen vahvoja vetysidosrakenteita ja edistämään niiden nanofibrillointia. DES-systeemejä voidaan käyttää hyödyksi selluloosan esikäsittelyssä. DES voi toimia esimerkiksi liuottimena, jossa on mahdollista liittää selluloosaan funktionaalisia ryhmiä lisäämällä haluttua reagenssia seokseen. Li et al. (2016) tutkivat ureapohjaisia DES-systeemejä uutena esikäsittelymenetelmänä selluloosananofibrillien tuotannossa. DESit

koostuivat urean lisäksi joko ammoniumtiosyanaatista tai guanidiinihydrokloridista. DESit valmistettiin 100 °C lämpötilassa. Kaikki muodostetut DESit löysensivät ja turvottivat selluloosan rakennetta, mikä havaittiin kuitujen turpoamisena. Mikrofluidisaattorilla suoritettua mekaanista hajotuksen tuloksena saatiin 2–5 nm paksuja nanofibrillejä ja suurempia nanofibrillikimppuja (15-200 nm). Sekä selluloosan kiderakenne että polymerisaatioaste säilyivät ennallaan DES-esikäsittelyiden jälkeen. Liuosvalulla (solvent casting) DES-nanokuiduista valmistettiin läpikuultavia filmejä, joilla oli hyvä lämmönkestävyys ja hyviä mekaanisia ominaisuuksia (vetolujuudet 135-189 MPa ja kimmokerroin 6,4-7,7 GPa).

Sirviö et al. (2015) tutkivat koliinikloridi-urea-pohjaisen (moolisuhde 1:2) DESin käyttöä esikäsittelymenetelmänä koivuselluloosan nanofibrilloinnin helpottamiseksi. DES-esikäsittely suoritettiin 100°C:ssa, DES poistettiin vesipesulla, ja selluloosamassa nanofibrilloitiin mikrofluidisaattorilla kolmesti. Tutkimuksessa selvisi, että selluloosan kiteinen rakenne ja DP säilyivät muuttumattomina DES-käsittelyssä.

Ma et al. (2019) valmistivat hydrattua DESiä lisäämällä vettä koliinikloridi-oksaalihappodihydraatti-DESiin. Veden lisääminen edisti H^+ -ionien ionisaatiota, Cl^- -ionien delokalisaatiota ja polarisoitumista. Tuloksena muodostui uusia ionisia vetysidoksia ($Cl-H_2O$) sekä oksalaatti- H_2O vetysidoksia. Hydratut DESit olivat tehokkaita kraft-selluloosan esikäsittelyssä lisäten selluloosaketjujen saavutettavuutta modifiointia varten ja vähentäen selluloosan polymerisaatiota. Näistä syistä käytetty DES osoittautui toimivaksi menetelmäksi CNF:n ja CNC:n valmistamisessa. CNF ja CNC valmistettiin ultrasonikaatioprosessin avulla. Menetelmällä tuotettiin nanokokoista, korkeakiteistä sekä lämpöstabiilisuudeltaan hyvää nanoselluloosaa, jonka tuotantokustannukset olivat alhaiset, valmistus oli vihreää ja yksinkertaista sekä teolliseen mittakaavaan soveltuen taloudellisesti kannattavaa.

5 KOKEELLINEN OSIO

Työn kokeellisen osan tavoite oli modifioida kemiallisesti selluloosaa käyttäen syväeutektista liuotinta (DES) sekä saada aikaan selluloosananokuitugeelejä ja filmejä muokatusta selluloosasta. Selluloosakuiduista valmistettiin johdannaisia liittämällä niihin funktionaalisia ryhmiä hyödyntäen reaktiota AB1-DESissä. Työssä testattiin myös toisena DES-systeeminä AB2-seosta. DES-reaktioissa käytettiin reagenssina pääasiassa Reagenssia 1 (R1). Työssä käytettiin myös kahta muuta reagenssia, Reagenssia 2 (R2) ja Reagenssia 3 (R3). Työssä tutkittiin reaktio-olosuhteiden (reaktioaika, lämpötila sekä selluloosan ja reagenssin määrä reaktiossa) vaikutusta reaktioon ja edelleen nanoselluloosasuspensioiden ja -filmien ominaisuuksiin.

Nanoselluloosasuspensioiden viskositeetit mitattiin, ja laimennetuista suspensioista otettiin läpäisyelektronimikroskooppikuvat (TEM) näytteiden morfologian tutkimiseksi. Termogravimetrinen analyysin (TGA) avulla selvitettiin, kuinka paljon nanoselluloosanäytteiden lämmönkestävyys erosi käsittelemättömän selluloosan lämmönkestävyydestä. Infrapunaspektroskopian (FTIR) avulla tutkittiin käsiteltyjen kuitujen kemiallista rakennetta. Nanofibrilloiduista näytteistä valmistettiin filmit, joiden mekaanisia ominaisuuksia testattiin vetolujuusmittausten avulla. Lisäksi tutkittiin myös kierrätyksen vaikutusta AB1-DESin toimintaan liuottimena.

5.1 Materiaalit ja menetelmät

Kaikissa kokeissa käytettiin deionisoitua vettä, ellei toisin mainita.

5.1.1 Raaka-aineen esikäsittely

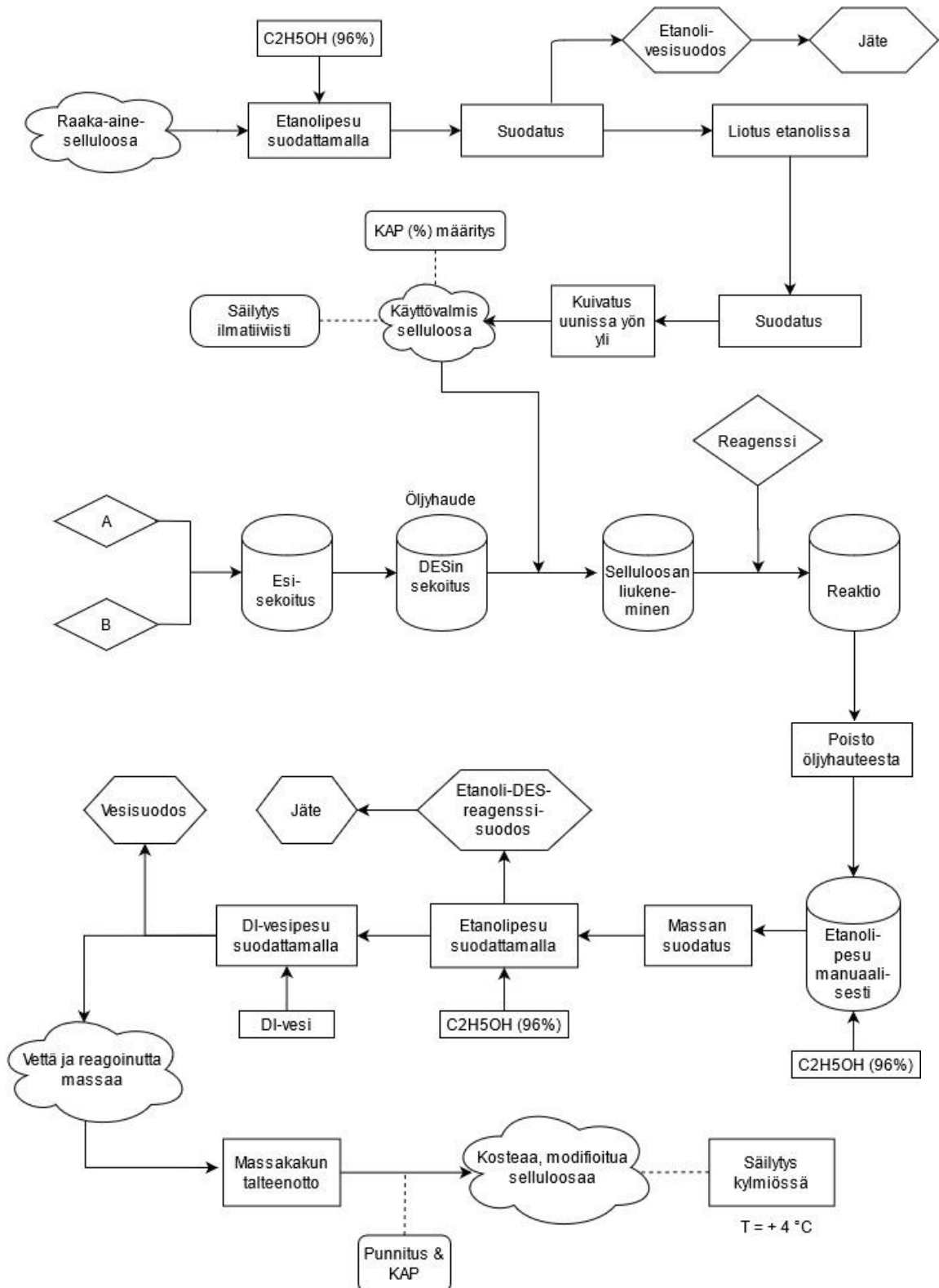
Kuituraaka-aineena käytetty valkaistu selluloosamassa pestiin kahdessa erässä (2×500 mL) etanolilla veden poistamiseksi. Näyte suodatettiin, massaa liotettiin etanolissa puoli tuntia, ja näyte suodatettiin uudelleen. Sen jälkeen pesty massa kuivattiin lämpökaapissa 60 °C:ssa yön yli. Kuivatun selluloosan kuiva-ainepitoisuus (KAP = 96.5%) määritettiin OHAUS-kuiva-aineanalysaattorilla.

5.1.2 DESin valmistus ja reaktio-olosuhteet

DES valmistettiin öljyhauteessa. Käytettyjä DES-liuoksia oli kaksi: 1) AB1-seos (AB1-DES) moolisuhteessa c:d sekä 2) AB2-seos (AB2-DES) samassa moolisuhteessa c:d. DESin kokonaismassa oli 75 g. Lisäksi Brightplus Oy:lle tehtiin tilauksesta kaksi suurempaa näytettä (2- ja 2,5-kertaiset näytteet). Aluksi DESin komponentit esisekoitettiin mahdollisimman nopeasti manuaalisesti huoneenlämmössä, jotta dekanterilasın pohjalle ei muodostuisi yksittäistä komponenttikeskittymää, joka voisi aiheuttaa sakkautumista. Komponenttien hygroskooppisuuden takia niiden altistuminen ilman kanssa pyrittiin minimoimaan kaikissa vaiheissa. Seosta kuumennettaessa ja lapasekoittimella sekoitettaessa kiinteät aineet reagoivat keskenään muuttuen kirkkaaksi ja läpinäkyväksi nesteeksi. Sekoituksessa käytettiin polykarbonaattilapaa, sillä metallinen lapa olisi voinut reagoida liuoksessa.

Muodostuneeseen DES-liuokseen lisättiin kuivattu selluloosa ja haluttu mooliylimäärä reagenssia. Aluksi selluloosan lisäämisen jälkeen sekoitus oli haastavaa, mutta helpottui seoksen muuttuessa vähemmän viskoosiksi selluloosan turvotessa ja dispergoituessa seokseen. Sekoitusnopeus optimoitiin silmämääräisesti. Halutun reaktioajan (joka alkoi reagenssin lisäyksestä) jälkeen seos poistettiin öljyhauteesta ja pestiin ensin dekanterilasissa 150 mL:lla etanolia, minkä jälkeen seos suodatettiin. Suodatautumisen jälkeen massakakku pestiin vielä 100 mL:lla etanolia. Etanoli-reagenssisuodos otettiin talteen, ja massa pestiin vielä vedellä (1,5 L). Lopuksi näyte suodatettiin. Suodatuksen kesto vaihteli ilman säännönmukaisuutta 0,5-3 h välillä.

Suodatetut massakakut punnittiin ja niiden kuiva-ainepitoisuudet määritettiin (OHAUS-kuiva-aineanalysaattorilla). Kosteat selluloosanäytteet säilytettiin pilaantumisen estämiseksi kylmiössä +4 °C lämpötilassa. Reaktioiden tietoja sekä niiden massasaannot on esitetty Taulukossa 2. Kuvassa 5 on esitetty prosessikaavio raaka-aineen esikäsittelystä, DESin valmistuksesta ja reaktiovaiheista.



Kuva 5. Selluloosaraaka-aineen esikäsittely, DESin valmistus ja selluloosan reaktio DESissä. Kaaviossa A ja B ovat DESin komponentit.

5.1.3 Reaktioasteen määrittäminen johtokykytitrauksella

Reagenssilla modifioitun selluloosan reaktioastetta seurattiin analysoimalla näytteen funktionaalisten ryhmien määrää johtokykytitrauksella (Mettler Toledo M437, USA). Vastaavaa menetelmää ovat käyttäneet reaktioasteen selvittämisessä esimerkiksi Katz et al. (1984) ja Rattaz et al. (2011). Titrausta varten punnittiin 0,5 g (abs.) selluloosaa, lisättiin 10 g 0,01 M NaCl:a taustaelektrolyytiksi ja lopuksi vettä, kunnes seoksen kokonaismassa oli 70 g. Liuoksen pH säädettiin arvoon 3 0,5 M HCl:lla. Titraus suoritettiin 0,1 M NaOH:lla. Jokaisesta näytteestä tehtiin vähintään kaksi rinnakkaistitrausta. Referensseinä titrattiin myös käsittelemätön selluloosamassa sekä DES-selluloosa-seos, jossa ei ollut reagenssia. Titrauskäyrästä selvitettiin NaOH:n kulutus, jolla kaikki funktionaaliset ryhmät saatiin neutraloitua. Tuloksena saatiin näytteen varaus (mmol/g).

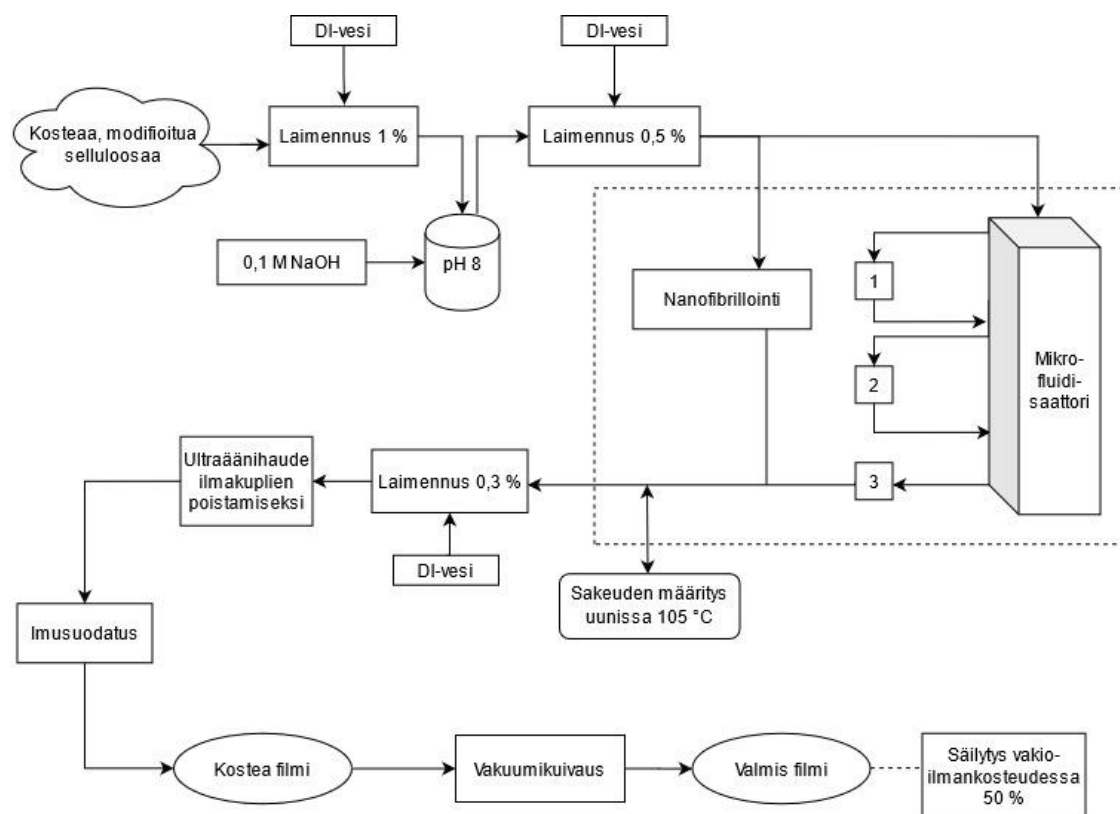
5.1.4 Massasaanto

Reagoineen selluloosan massasaanto (S) laskettiin seuraavasti:

$$S = \frac{\text{massa (abs.) reaktion jälkeen}}{\text{massa (abs.) ennen reaktiota}} \cdot 100\% \quad (3)$$

5.1.5 Modifioitun selluloosan nanofibrillointi

Nanofibrillointia varten näytteet laimennettiin ensin 1 %:n sakeuteen, näytteiden pH säädettiin arvoon 8 NaOH:lla (0,1 M) ja näytteet laimennettiin lopuksi 0,5 % fibrillointisakeuteen. Nanofibrillointi suoritettiin kaksikammioisella mikrofluidisaattorilla (Microfluidics M-110EH-30, USA) käyttämällä 400 µm (suora) ja 200 µm (Z-muotoinen) kammioita. Näyte syötettiin kolme kertaa fluidisaattorin läpi 1000 bar paineessa. Jokaisen läpiajon jälkeen otettiin pienet näytteet talteen. Saadun nanoselluloosageelin kuiva-ainepitoisuus määritettiin kuivaamalla näytteitä uunissa yön yli (105 °C). Kuvassa 6 on esitetty prosessikaavio nanofibrilloinnista ja nanoselluloosafilmien valmistuksesta.



Kuva 6. Modifioidun selluloosan nanofibrillointi ja nanoselluloosafilmiä valmistus.

5.1.6 Näytteiden nimeäminen

Nanofibrilloidut näytteet erotettiin merkintätavaltaan fibrilloimattomista lisäämällä päätte _CNF näytteen nimeen.

5.1.7 Nanoselluloosan viskositeetti

Nanoselluloosageelien viskositeetit määritettiin 0,1 %; 0,2 % ja 0,3 % sakeudessa leikkausnopeuden funktiona. Viskositeetti mitattiin reometrillä (Discovery HR-1 Hybrid Rheometer, TA Instruments cone plate, Peltier plate Steel 108408, USA), jossa spindelin halkaisija oli 40 mm ja kulma 1,999°. Näytteet esisekoitettiin hyvin, ja näytettä pipetoitiin alustalevyille (Peltier-levy) noin 0,7 mL. Käytetty mittaushjelma koostui kahdesta vaiheesta. Ensimmäiseen vaiheeseen kuului 60 s mittainen stabilointiaika, jonka aikana näytteen lämpötila vakioitiin 25 °C:een. Toisessa vaiheessa leikkausnopeus nousi 300 sekunnin aikana arvosta 0,1 1/s arvoon 1000 1/s.

5.1.8 TEM

Nanofibrilloidun selluloosan nanokuitujen kokoa ja fibrilloitumisastetta arvioitiin kuvantamalla läpäisyelektronimikroskoopilla (Transmission electron microscopy, TEM, JEOL JEM-2200FS, Japani). TEM-analyysiä varten nanoselluloosista tehtiin vesilaimennokset sakeuteen 0,05 mg/mL. Suspensiot käsiteltiin ultraäänihauteessa (5 min/pulse), jotta nanokuidut saataisiin dispergoitua mahdollisimman hyvin. Hiilipäälllystetty kuparihila käsiteltiin kationisella poly-L-lysiinillä (0,1 %) nanoselluloosanäytteen tarttuvuuden parantamiseksi. Ylimäärä kemikaalia kuivattiin varovasti suodatinpaperin kulmalla. Tämän jälkeen hilalle pipetoitiin 7 µL laimennettua näytettä minuutin ajaksi, jonka jälkeen näytteen päälle lisättiin vielä 7 µL uranyyliasettaattia (2 % w/v). Ylimäärä uranyyliasettaattia poistettiin 1 min jälkeen kastamalla hila nopeasti veteen. Hilan annettiin kuivua vähintään 12 h ennen TEM-analyysiä.

5.1.9 TGA

TGA-analyysi (thermogravimetric analysis) suoritettiin (TA Instruments SDT 650, USA) kuumentamalla näytteet 45 °C:sta 910 °C:een (10 °C/min). Laite mittasi näytteen massan muutoksen lämpötilan funktiona. Nanoselluloosanäytteet sekä referenssinä toimiva käsittelemätön selluloosa esikäsiteltiin analyysiä varten pakastekuivaamalla (LaboGene Scanvac CoolSafe 55-15 Pro, Tanska). Mittaukset suoritettiin typpi-ilmakehässä typen virtauksen ollessa 150 ml/min.

5.1.10 FTIR

Fourier-muunnosta hyödyntävän infrapunaspektroskopian (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) avulla analysoitiin nanoselluloosan kemiallisia ominaisuuksia ja siten määritettiin kemiallisten reaktioiden onnistumista. FTIR-tekniikka perustuu siihen, että molekyylien sidokset värähtelevät infrapunasäteilyn vaikutuksesta, ja sidokset voidaan tunnistaa niiden absorboiman värähtelyn taajuuden perusteella. Tuloksena on DRIFT-spektri (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform). (Pimentel et al. 2019) Näytteet esikäsiteltiin mittausta varten pakastekuivaamalla (LaboGene Scanvac CoolSafe, Tanska) ja säilöttiin ilmatiiviisti huoneenlämmössä ennen mittausta.

Mittaukset suoritettiin infrapunaspektroskoopilla Bruker Vertex 80v (USA). Käytetty aallonpituusalue oli $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, resoluutio 2 cm^{-1} ja skannausten määrä 40 kpl per näyte.

5.1.11 Nanoselluloosafilmiä valmistus

Nanoselluloosafilmit valmistettiin laimennetuista nanoselluloosan vesisuspensioista (0,3 %), joista poistettiin ilmakuplat ultraäänihäuteessä. Suspensiot suodatettiin membraanin päälle (Durapore[®] membrane filters, $0,65\text{ }\mu\text{m}$ DVPP, Merck Millipore Ltd., Irlanti) ja annettiin suodattua noin 800 mbar imussa. Näytteestä riippuen suodatus kesti useita tunteja. Filmin muodostuttua ja ylimääräisen veden poistuttua (kun filmi muuttui kiiltävästä selkeästi mattapintaiseksi) filmi kuivattiin 10 min ajan imukuivauksella (Karl Schröder KG, Saksa) 93°C lämpötilassa ja 960 mbar alipaineessa. Lopuksi filmi punnittiin ja laitettiin petrimaljassa vakio lämpötilaan ja vakioilmankosteuteen ($T = 23^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 50\%$).

5.1.12 Filmien mekaaniset ominaisuudet

Ennen mekaanisten ominaisuuksien mittaamista filmit pidettiin 48 h vakioituissa olosuhteissa ($T = 23^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 50\%$). Mittauksia varten filmit leikattiin 5 mm levyisiksi suikaleiksi, ja jokaisesta filmistä tehtiin 6-7 rinnakkaismittausta. Suikaleista määritettiin paksuus kolmesta satunnaisesta kohdasta (Precision Thickness Gauge FT3, Hanatek Instrument, Iso-Britannia). Mittaukset tehtiin Zwick/Roell 2.5kN Zwicki (Saksa) -laitteistolla ISO 1924-1 standardin mukaan käyttämällä 1 kN voima-anturia. Näytteitä kuormitettiin 5 mm/min nopeudella. Venytys jatkui aina näytesuikaleen hajoamiseen asti. Filmeistä mitattiin venymä (%), vetolujuus ja vetomoduuli. Tietosuojaan takia vetolujuuden ja vetomoduulin arvot on absoluuttisten arvojen sijaan ilmoitettu suhteellisina. Suhteelliset arvot on saatu kertomalla absoluuttiset arvot satunnaisesti valitulla luvulla.

5.1.13 DESin kierrätyskokeet

Kierrätyskokeissa käytettiin liuottimena AB1-DESiä ja reagenssia R1. Reaktioissa käytettiin keskenään samaa reaktioaikaa. Kierrätyksen onnistumista arvioitiin

johtokykytitrauksella seuraamalla kierrätetyssä DESissä modifioidun selluloosan funktionaalisten ryhmien määrää. Kierrätystä jatkettiin niin kauan, että saatiin selkeä varausero puhtaalla DESillä tehdyn reaktion ja kierrätetyllä DESillä tehdyn reaktion välille. Kokeita suoritettiin sekä kierrättämällä alkuperäistä DESiä ilman uutta reagenssia että lisäämällä kierrätettyyn DESiin uutta reagenssia. DES regeneroitiin haihuttamalla seoksesta pois pesu- ja suodatusvaiheessa käytetty etanoli.

Kierrätetty DES ilman uutta reagenssia

DES-reaktioon lisättiin aluksi kolminkertainen reagenssiylimäärä (R1). DES-etanoli-reagenssisuodos otettiin talteen etanolipesujen jälkeen, ja suodoksesta haihdutettiin etanoli pois pyöröhaihduttimella (Büchi Rotavapor R-114, Sveitsi) alipaineessa. Haihdutuksessa vesihauteen lämpötila oli aluksi 60 °C, kunnes lähes kaikki etanoli oli haihtunut. Lämpötila nostettiin edelleen 70 °C:een ja lopulta 80 °C:een, kunnes etanolia ei enää havaittavasti tiivistynyt. Seoksen annettiin olla dekantterilasissa lämpökaapissa noin 80 °C:ssa yön yli jäännösetanolin haihtumisen maksimoimiseksi ja jotta DES ei jähmettyisi. Tämän jälkeen DES käytettiin reaktiossa uudelleen lisäämällä kierrätettyyn DES-seokseen ainoastaan selluloosaa.

Kierrätetty DES lisätyllä reagenssilla

Reaktiot ja käsittelyt tehtiin muuten täysin vastaavalla tavalla kuin edellä, mutta kolminkertainen mooliylimäärä reagenssia R1 lisättiin aina uudelleen jokaiseen kierrätetyllä DESillä tehtävään reaktioon.

6 TULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET

6.1 Selluloosan reaktio DESissä

6.1.1 Selluloosan varaus

Ensimmäiseksi tutkittiin, onko reagenssin (R1) lisäämisjärjestyksellä vaikutusta selluloosan reaktioon AB1-DESissä. Seokseen lisättiin kolminkertainen mooliylimäärä reagenssia R1 joko selluloosan lisäämisen jälkeen (DES1_T1) tai ennen selluloosan lisäämistä (DES2_T2) (Taulukko 2). Kun reagenssi lisättiin ennen selluloosaa, reagenssin hitaan liukenemisen takia reaktion aloitusaika piteni. Varsinkin suuremman mittakaavan tuotannossa tällaisen ylimääräistä energiaa kuluttavan vaiheen vaikutus kertautuisi kustannuksissa. Näyte, jossa selluloosa lisättiin reaktioon ensin, antoi suuremman varauksen (0,212 mmol/g vs. 0,110 mmol/g). Näistä syistä kaikki seuraavat näytteet päätettiin valmistaa lisäämällä ensin selluloosa ja vasta sitten reagenssi.

Ensimmäisissä kokeissa (DES1_T1 ja DES2_T2) selluloosan sakeus oli 1,89%, ja seuraavissa kokeissa tutkittiin selluloosan suuremman kuiva-ainepitoisuuden (2,48 %) vaikutusta reaktioon. Näytteen (DES3_T4) varaus oli korkeampi kuin matalammassa sakeudessa (0,365 mmol/g vs. 0,212 mmol/g). Tällä näytteellä tehtiin reaktio myös lyhyemmällä reaktioajalla, jolloin varaus oli 0,327 mmol/g (DES3_T3). Selluloosan määrää yritettiin vielä kasvattaa testaamalla reaktiota 3,04 % sakeudessa. Näytteen sekoitus ei kuitenkaan enää onnistunut, sillä DES-selluloosasuspensio jäi sekoituksessa dekanterilasin seinämille. Siksi jatkokokeissa käytettiin n. 2,4-2,6 % selluloosasakeutta. Selluloosan ilmoitettu sakeus vaihtelee mainitulla välillä riippuen lisätyn reagenssin määrästä ja tyypistä kussakin reaktiossa.

Reaktioajan pidentäminen edelleen kasvatti varausta vain vähän (DES3_T5: 0,363 mmol/g) tai heikensi sitä (DES3_T6: 0,249 mmol g⁻¹), kun T6 > T5. Lisäksi pisimmässä reaktiossa DES3_T6 massa muuttui hieman rusehtavan kellertäväksi reaktion loppuvaiheilla. Värinmuutos saattaa johtua selluloosan hajoamisesta vähävedellisissä olosuhteissa. Taulukossa 2 on esitetty reaktioiden tietoja, massasaannot ja näytteiden varaukset.

Koska reaktioajan vaihtelulla reaktioissa DES3_T3 - DES3_T5 ei ollut merkittävää eroa näytteiden varauksiin, päätettiin kaikki seuraavat reaktiot tehdä lyhyimmällä reaktioajalla. Näissä kokeissa muutettiin reagenssin ylimäärää 0-, 1-, 4-, 5- ja 6-kertaisiksi. 0-kertaisella ylimäärällä eli ilman reagenssia (DES6_T9) tutkittiin pelkän DESin vaikutusta selluloosan varaukseen. DES-käsitellyn selluloosan varaus oli 0,092 mmol/g (vs. käsittelemättömän selluloosan varaus oli 0,065 mmol/g), mikä osoitti, että pelkkä DES ei reagoanut ja vaikuttanut selluloosan funktionaalisten ryhmien määrään. 1-kertaisella ylimäärällä (DES5_T8) saatiin aikaan vain 0,136 mmol/g varaus. 4- ja 5-kertaisen ylimäärän näytteiden varaukset olivat jo paremmat, DES7_T10: 0,539 mmol/g ja DES8_T11: 0,522 mmol/g.

Taulukko 2. Selluloosan modifioinnin olosuhteet.

Näyte	Selluloosan sakeus reaktiossa [%]	Reaktio- aika T [h]	Selluloosan ja reagenssin lisäysjärjestys	Käytetty reagenssi	Reagenssin mooli- ylimäärä	DESin tyyppi	Varaus [mmol/g]	Massa- saanto [%]
Selluloosa							0,065	
DES1_T1	1,89	T1	S, R	R1	3	AB1	0,212	127,5
DES2_T2	1,89	T2	R, S	R1	3	AB1	0,110	100,3
DES3_T3	2,48	T3	S, R	R1	3	AB1	0,327	100,4
DES3_T4	2,48	T4	S, R	R1	3	AB1	0,365	107,5
DES3_T5	2,48	T5	S, R	R1	3	AB1	0,363	100,2
DES3_T6	2,48	T6	S, R	R1	3	AB1	0,249	117,3
DES4_T7	2,37	T7	S, R	R1	6	AB1	0,723	114,4
DES5_T8	2,55	T8	S, R	R1	1	AB1	0,136	105,0
DES6_T9	2,59	T9	S	0	0	AB1	0,092	105,2
DES7_T10	2,44	T10	S, R	R1	4	AB1	0,539	107,1
DES8_T11	2,40	T11	S, R	R1	5	AB1	0,522	113,9
DES9_T12	2,34	T12	S, R	R2	6	AB1	0,248	99,1
DES10_T13	2,37	T13	S, R	R3	6	AB1	0,386	107,2
DES11_T14	2,37	T14	S, R	R1	6	AB2	0,759	111,3

Selluloosan reaktiota DESissä tutkittiin myös reagensseilla R2 ja R3 (kuusinkertainen mooliylimäärä, reaktiot DES9_T12 ja DES10_T13), mutta niillä saatiin vain kohtalaiset varaukset (0,248 mmol/g ja 0,386 mmol/g). Toisena DES-systeeminä tutkittiin AB2-DESiä käyttäen kuusinkertaista ylimäärää reagenssia R1. Tällä DESillä saatiin aikaan korkea varaus 0,759 mmol/g. Vastaavissa olosuhteissa AB1-DESillä saatiin varaukseksi 0,723 mmol/g. AB2-DESin prosessointi oli kuitenkin vaikeaa käytetyllä sekoituslaitteistolla. DESin toinen komponentti B2 vajosi astian pohjalle, mikä häytti

sekoittumista ja oli mahdollisesti osasy syy komponentin hitaampaan liukenemiseen. Siksi myös DESin muodostumisaika oli noin kaksi kertaa pidempi kuin AB1-DESin. Lisäksi B2 on kalliimpaa ja sitä kuluu reaktiossa enemmän kuin B1:ä. Kaikki nämä syyt huomioon ottaen kokeita ei jatkettu AB2-DESillä.

6.1.2 Selluloosan massasaanto

Massasaannoilla ei vaikuttanut olevan selkeää yhteyttä varauksen, reaktioajan, selluloosan ja reagenssin lisäysjärjestyksen, käytetyn reagenssin tyypin tai DESin komponenttien (B1 vs. B2) kanssa. Kaikki massasaannot olivat kuitenkin hyviä, vaihdellen välillä 99-127,5 %. Selkälän et al. (2016) mukaan saannot ovat yli 100 %, koska reaktiossa funktionaaliset ryhmät kiinnittyvät selluloosan rakenteeseen, mikä kasvattaa näytteen massaa ja kompensoi kemiallisen käsittelyn aiheuttamaa selluloosan liukenemista. Korkeat saannot kuitenkin indikoivat, että liukeneminen oli vähäistä ja mahdolliset pesuhäviöt olivat pieniä (Sirviö & Visanko 2017).

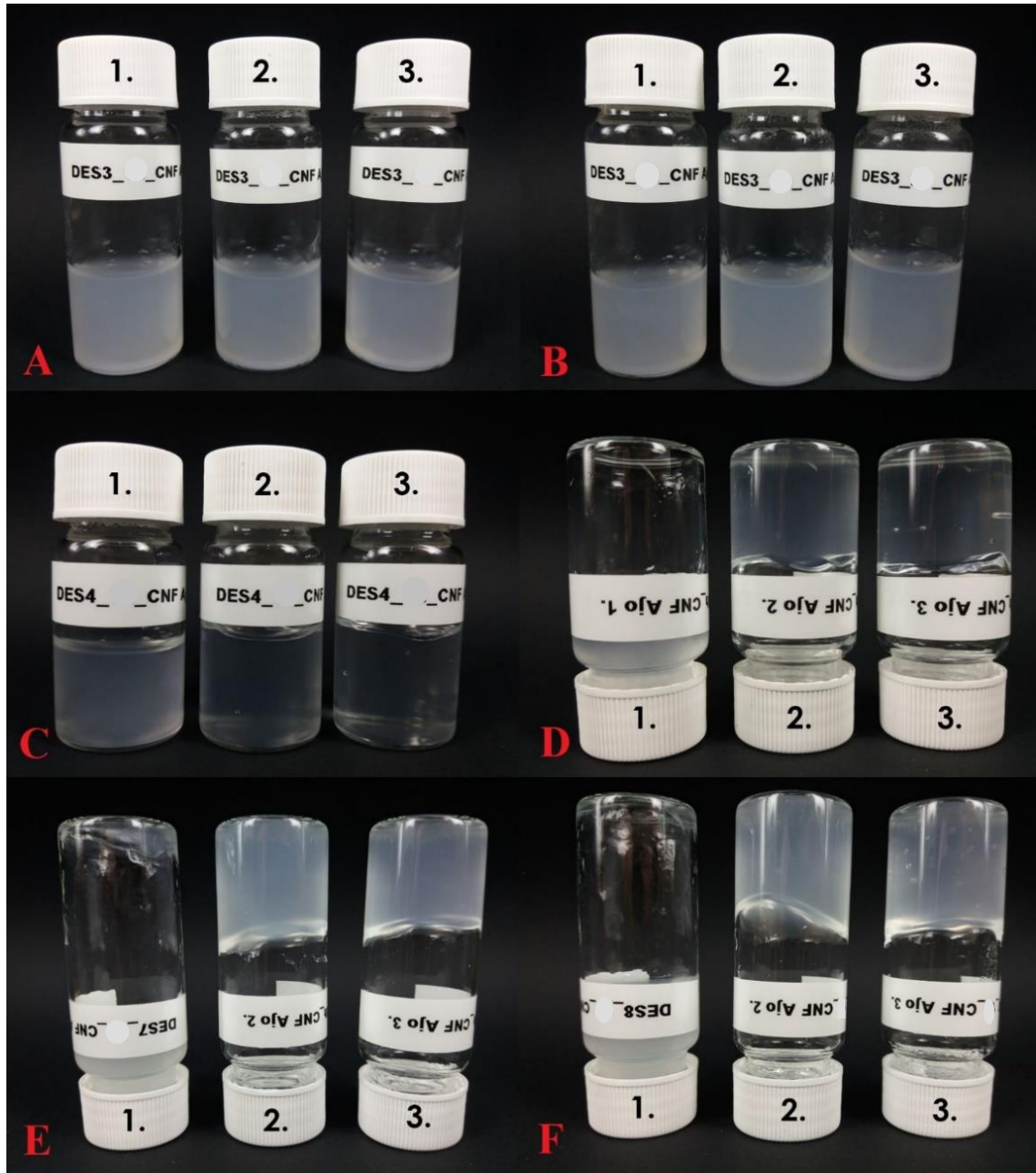
6.2 Nanoselluloosan valmistus

Modifioidusta selluloosasta valmistettiin nanoselluloosaa nanofibrilloimalla näytteet mikrofluidisaattorilla. Säädetäessä pH:ta nanofibrillointia varten, pH laski aina NaOH:n lisäyksen aiheuttaman nousupiikin jälkeen lähes samalle tasolle kuin ennen lisäystä. Syynä tähän saattoi olla puskuriefekti tai kuiturakenteen osittainen hajoaminen magneettisekoittajalla, jolloin uusien funktionaalisten ryhmien saatavuus neutraloitavaksi kasvoi.

Reagenssin R1 avulla AB1-DESissä modifioidut näytteet DES3_T3, DES3_T4, DES4_T7, DES7_T10 ja DES8_T11 ajettiin onnistuneesti mikrofluidisaattorin läpi kolmesti. Näyte DES4_T7 valmistettiin vielä uudelleen, jotta puolet siitä voitiin fibrilloida yhdesti (1x) ja toinen puolikas kahdesti (2x). Kaikki mainitut näytteet muodostivat sameita tai läpinäkyviä geelejä kolmen fibrillointikerran jälkeen, eikä yksikään mainituista näytteistä tukkinut fluidisaattoria. Nanofibrilloitujen näytteiden ominaisuuksia on esitetty Taulukossa 3. Kuvassa 7 on esitetty valokuvat nanoselluloosan vesisuspensioista (noin 0,3-0,4 %) mikrofluidisoinnin jälkeen (1., 2. ja 3.läpäisy).

Kuvassa ylösalaisin käännetyt purkit havainnollistavat viskositeetin kasvua nanofibrillointiajojen lukumäärän kasvaessa. Näytteet DES3_T3 ja DES3_T4 eivät olleet tarpeeksi viskooseja vielä kolmannenkaan fibrillointikerran pysyäkseen purkin pohjassa ylösalaisin käännettynä. Valokuvista voi silmämääräisesti havaita myös läpinäkyvyyden muutoksia fibrillointikertojen lukumäärän sekä funktionaalisten ryhmien määrän funktiona.

Lisäksi näyte DES5_T8, jossa oli yksinkertainen ylimäärä reagenssia, yritettiin nanofibrilloida. Näyte kuitenkin tukki fluidisaattorin useasti, joten näytettä DES6_T9, jossa ei ollut lainkaan reagenssia, ei edes yritetty nanofibrilloida. Näistä näytteistä ei siis onnistuttu valmistamaan geelimäisiä suspensioita.



Kuva 7. Nanoselluloosanäytteiden vesisuspensiot (noin 0,3-0,4 % näytteestä riippuen)
a) DES3_ T3_CNF, b) DES3_ T4_CNF, c1) & d1) DES4_ T7_CNF_1x, c2) & d2) DES4_ T7_CNF_2x, c3) & d3) DES4_ T7_CNF, e) DES7_ T10_CNF ja f) DES8_ T11_CNF.

Taulukko 3. Nanofibrilloitujen näytteiden ominaisuuksia.

Nanofibrilloidut näytteet	DES-vaiheen parametrejä ja modifioidun selluloosan varaukset			Nanofibrillointi	
	Reagenssin mooli- ylimäärä	Reaktio- aika T [h]	KHP [mmol/g]	Nanofibrillointi- kerrat [kpl]	Nanofibrilloidun näytteen sakeus [%]
DES3_T3_CNF	3	T3	0,327	3	0,346
DES3_T4_CNF	3	T4	0,365	3	0,354
DES4_T7_CNF	6	T7	0,723	3	0,336
DES4_T7_CNF_1x	6	T7	0,723	1	0,450
DES4_T7_CNF_2x	6	T7	0,723	2	0,440
DES7_T10_CNF	4	T10	0,539	3	0,395
DES8_T11_CNF	5	T11	0,522	3	0,405

6.3 Nanoselluloosan morfologia

Nanoselluloosanäytteistä otettujen TEM-kuvien perusteella arvioitiin näytteiden morfologiaa ja partikkelikokoa. Uranyyliasettiivärväyksen tarkoituksena oli, että analyysissä elektronit eivät läpäise alueita, joissa on uranyyliasettiä. Siksi värväyksen ansiosta kuitujen ympärys näkyy tummana ja kuidut vaaleana, jolloin kuitujen seinämien rajat erottuvat paremmin. Värväys ei kuitenkaan toiminut kovin hyvin kaikissa näytteissä. Osassa näytteistä oli valkoisia laikkuja ja täpliä, jotka ovat todennäköisesti näytteiden kiinnitykseen käytettyä poly-L-lysiiniä.

Kuvista havaittiin, että näytteet sisälsivät sekä 2-11 nm paksuisia ja useita mikrometrejä pitkiä yksittäisiä nanokuituja, suurempia fibrilloitumattomia selluloosakuituja sekä nanokuitukimppuja. Kaikista kuvista voitiin havaita myös nanoselluloosalle ominainen nanokuitujen, mikrokuitujen tai kuitukimppujen muodostama verkkomainen rakenne. Verkkomaisuus tuli ilmi erityisesti näytteistä DES4_T7_CNF, DES4_T7_CNF_2x ja DES8_T11_CNF, joissa käytettiin eniten reagenssia (vastaavasti 6-, 6- ja 5-kertaiset ylimäärät) ja nanofibrillointikertoja (2-3). Kuvista voitiin yleisesti nähdä nanokuitujen suuri muototekijä ja erottaa pitkiä ja ohuita nanokokoisia kuituja sekä mahdollisesti mikrokuituja, joista haarautuu erilleen nanokuituja. Vastaavia tuloksia on aiemmin raportoitu muun muassa Sirviö et al. (2015) työssä.

Yhdesti mikrofluidisaattorin läpi ajettu näyte DES4_T7_CNF_1x ei hajonnut kovin tehokkaasti, ja siitä otetuissa kuvissa oli näkyvissä suurempia kuitufrakmentteja ja fibrilloitumaton nanokuitukimppu. Vaikka näytteen fibrilloituminen ei ollut kovin onnistunutta, kuvista voitiin kuitenkin nähdä selluloosakuidun löystynyt rakenne ja sen koostuminen yksittäisistä nanokuiduista. Kahdesti nanofibrilloidussa näytteessä (DES4_T7_CNF_2x) nanokuidut olivat jo selkeästi enemmän erillään toisistaan, ja kolmesti nanofibrilloidussa näytteessä (DES4_T7_CNF) kuidun rakenne oli hajonnut ohuiksi, säiemäisiksi nanokuiduiksi, ja tiheä nanokuituverkosto oli muodostunut. Kolminkertaisen reagenssiylimäärän näytteissä (DES3_T3_CNF ja DES3_T4_CNF) oli erkaantuneita nanokuituja selkeästi vähemmän kuin 5- ja 6-kertaisen reagenssiylimäärän näytteissä. Vaikka 4-, 5- ja 6-kertaisen reagenssiylimäärän näytteet (DES7_T10_CNF, DES8_T11_CNF, DES4_T7_CNF ja DES4_T7_CNF_2x) fibrilloituivat paremmin kuin 3-kertaisen ylimäärän näytteet, niissä oli silti edelleen nähtävissä pelkästään osittain hajonneita kuituja.

TEM-kuvien perusteella AB1-DES-modifiointi on toimiva, sillä esikäsittelyn ja nanofibrilloinnin tuloksena selluloosakuidut hajosivat onnistuneesti nanokuiduiksi. Kuvista voitiin myös havaita, että näytteiden varaus/funktionaalisten ryhmien määrä ja nanofibrillointikertojen lukumäärä vaikuttavat näytteiden kuitujen kokoon, dimensioihin ja verkostonmuodostukseen. Tulokset korreloivat myös näytteiden viskositeettien kanssa. Esimerkiksi parhaimmin nanofibrilloitunut DES4_T7_CNF oli kaikista näytteistä viskoosein. Pitää silti huomioda, että kaikkien näytteiden ja kaikkien otettujen kuvien kohdalla esitetyt johtopäätökset eivät ole yhtä selkeästi havaittavissa tai yleistettävissä, sillä kuvien ottamisessa, onnistumisessa ja valinnassa on monia muuttujia. Lähes kaikissa näytteissä havaittiin TEM-analyysissä ainakin joitakin fibrilloitumattomia tai vain osittain hajonneita kuituja riippumatta käytetyn reagenssin määrästä, reaktioajasta tai nanofibrillointikertojen lukumäärästä.

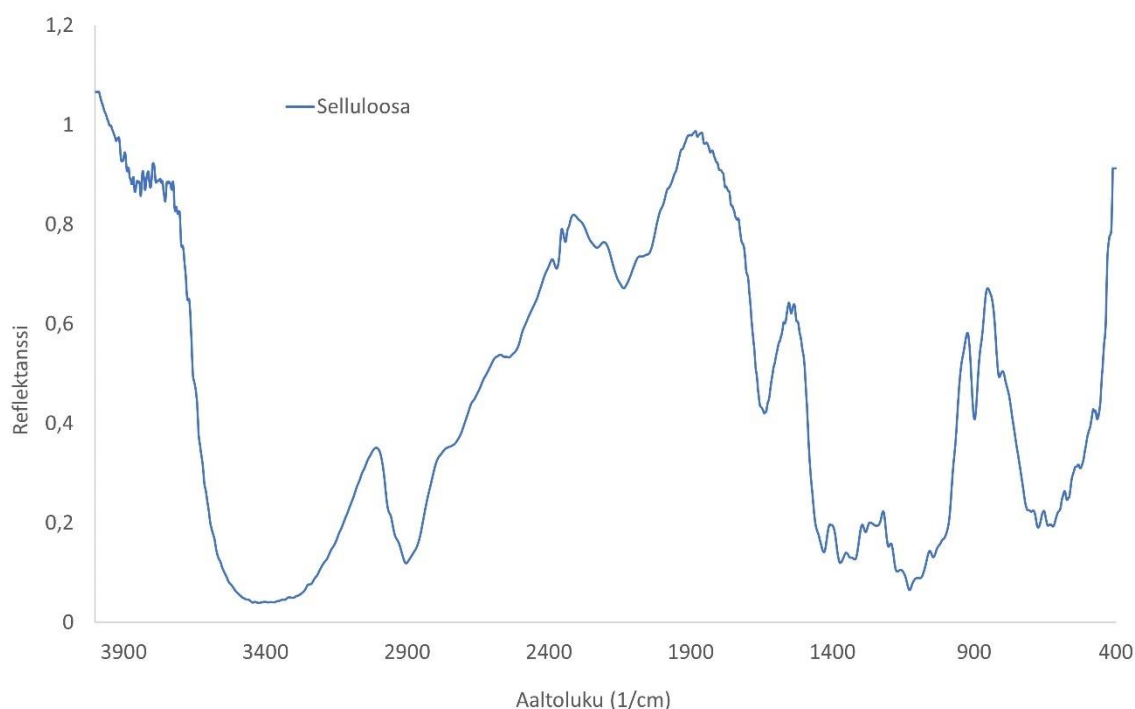
6.4 Nanoselluloosan kemiallinen rakenne

Nanoselluloosan kemiallista rakennetta tutkittiin FTIR-analyysillä. Kuvassa 8 on esitetty DRIFT-spektri käsittelemättömälle selluloosalle, jonka spektri mitattiin referenssinä nanoselluloosanäytteille. Modifioitujen nanoselluloosanäytteiden kuvaajista voitiin

nähdä, että näytteiden reflektanssispektrit olivat pääpiirteittäin melko samankaltaisia kuin käsittelemättömällä selluloosalla. Kaikissa käsitellyissä näytteissä oli tunnusomaisen aaltoluvun kohdalle kuitenkin ilmestynyt uusi selkeä piikki, jota ei ole referenssiselluloosalla. Piikki johtuu tietyn sidoksen värähtelystä funktionaalisissa ryhmissä, mikä vahvistaa reaktion tapahtuneen selluloosan hydroksyyli ryhmien ja reagenssin R1 välillä DESissä. Uusia piikkejä havaittiin myös muilla aaltoluvuilla.

Piikit aaltolukujen 3400 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} ja 900 cm^{-1} kohdalla ovat tunnusomaisia käsittelemättömälle selluloosalle. Aaltoluvulla 3400 cm^{-1} tapahtuva absorptio on seurausta OH-ryhmän venymisvärähtelystä. Aaltoluvun 2900 cm^{-1} kohdalla absorptio liittyy CH:n venymisvärähtelyyn. 1430 cm^{-1} piikki on seurausta HCH:n ja OCH:n in-plane bending -värähtelyistä. 900 cm^{-1} kohdalla oleva piikki tarkoittaa CCO:n, CCH:n ja COC:n muodonmuutoksia ja venymisvärähtelyjä. Aaltoluvun 1639 cm^{-1} piikki referenssiselluloosalla vastaa absorboituneen veden OH-ryhmän taittumismoodivärähtelyä ja piikki 1375 cm^{-1} vastaa CH:n deformaativvärähtelyä. (Selkälä et al. 2016)

Modifioitujen kuitujen DRIFT-spektrit olivat toisiinsa verraten melko samankaltaisia absorptiopiikkien sijaintien suhteen, eli näytteiden kemiallisissa rakenteissa oli odotetusti samoja piirteitä. Selkeää yhteyttä näytteiden reagenssiylimäärän tai reaktioajan ja spektrin ominaisuuksien välillä ei juuri ollut havaittavissa. Spektrit kuitenkin vahvistivat, että kuiduille on tapahtunut kemiallista modifikaatiota onnistuneesti. Samankaltaisia tuloksia saivat Sirviö (2018) ja Sirviö et al. (2015).



Kuva 8. Käsittelemättömän selluloosan DRIFT-spektri.

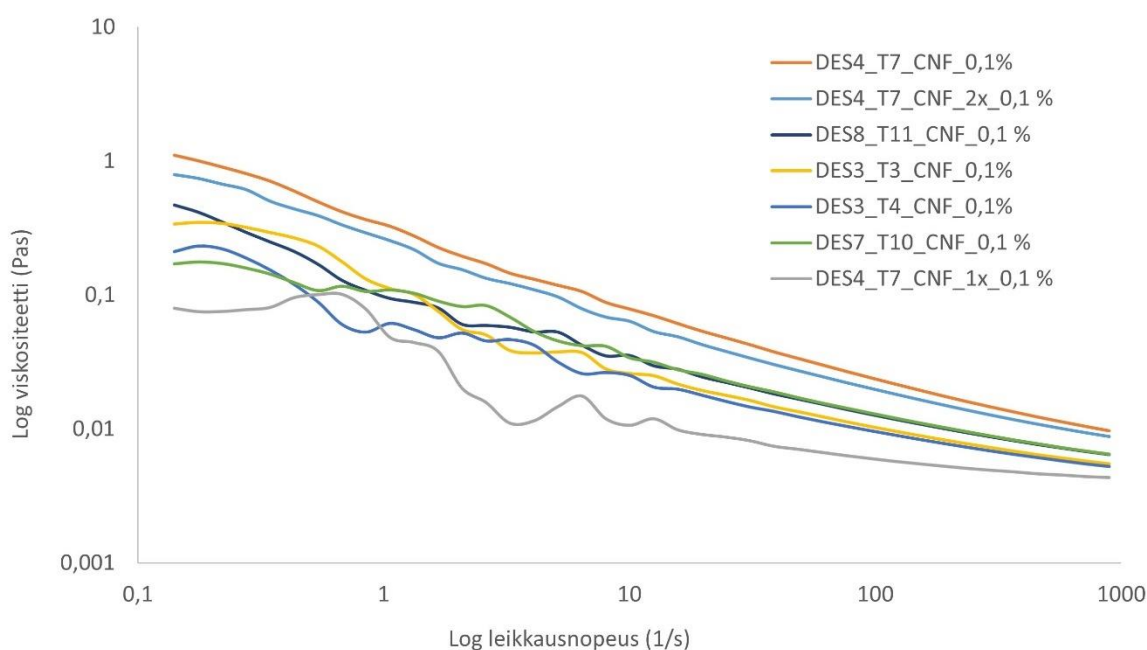
6.5 Nanoselluloosasuspensioiden viskositeetit

Kuvissa 9-13 on esitetty nanofibrilloitujen näytteiden viskositeetit sakeuksissa 0,1 %; 0,2 % ja 0,3 %. Kaikissa näytteissä havaittiin nanoselluloosalle tyypillinen leikkausohenevuus (Liimatainen et al. 2012): leikkausvoiman kasvaessa nanokuidut orientoituvat ja nanokuitujen väliset vetysidokset eivät ehdi muodostua uudelleen. Tällöin virtausvastus pienenee, jolloin myös viskositeetti pienenee. Viskositeetti palautuu ennalleen vaikuttavan voiman poistuessa (Chaker & Boufi 2015). Yleisesti CNF-suspension viskositeetti on sitä korkeampi, mitä pidempiä ja ohuempia kuidut ovat ja mitä tiukemmin ne ovat sitoutuneet toisiinsa vetysidoksin (Lasseguette et al. 2008).

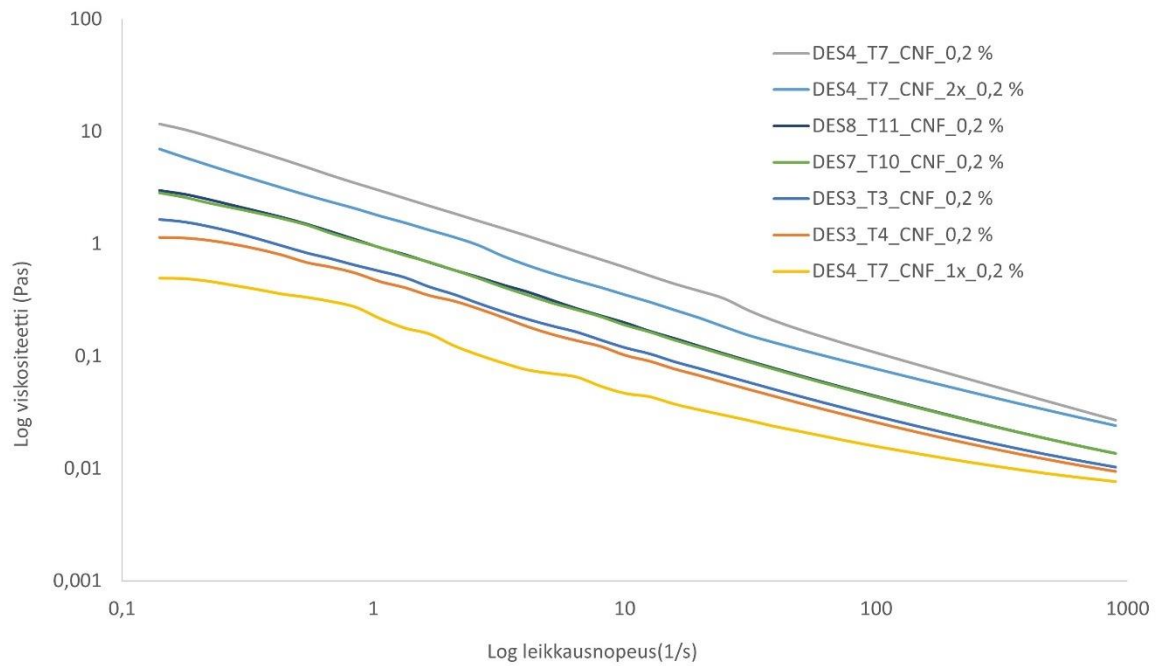
Viskositeetit kasvoivat näytteiden varauksen, mittaussakeuden ja fibrillointikertojen funktiona. Kuvaajista voidaan havaita, että viskositeetiltaan korkeimmat näytteet kaikissa sakeuksissa olivat seuraavassa järjestyksessä: 1. DES4_T7_CNF (max. 25 Pas/0,3 %), 2. DES4_T7_CNF_2x (max. 15 Pas/0,3 %) ja 3. DES8_T11_CNF (max. 8 Pas/0,3 %). Pienin viskositeetti kaikissa sakeuksissa oli yhdesti nanofibrilloidulla näytteellä DES4_T7_CNF_1x, mistä havaitaan nanofibrilloinnin merkitys viskositeetin kasvuun. Jo

toisella nanofibrillointikerralla viskositeetti kasvoi noin kymmenkertaiseksi verrattuna yhteen nanofibrillointikertaan kaikissa sakeuksissa, esimerkiksi sakeudessa 0,2 % viskositeetti yhdesti nanofibrilloidulla näytteellä DES4_ T7_CNF_1x oli noin 0,5 Pas, kahdesti nanofibrilloidulla näytteellä DES4_ T7_CNF_2x noin 7 Pas ja kolmesti nanofibrilloidulla näytteellä DES4_ T7_CNF viskositeetti oli noin 10,3 Pas. Toisen ja kolmannen nanofibrillointikerran ero ei ollut missään sakeudessa enää kovin suuri.

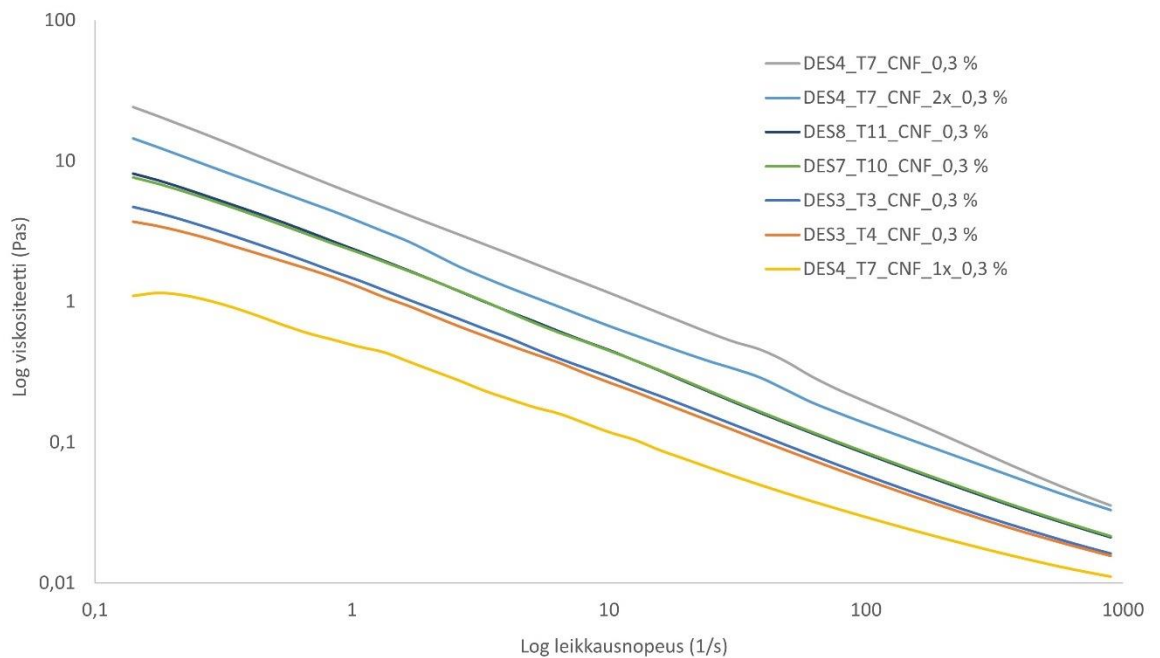
Reaktioajan vaikutuksesta voidaan sanoa, että lyhyemmän reaktioajan näyte (DES3_T3_CNF) oli hieman viskoosimpi kuin pidemmän reaktioajan (DES3_T4_CNF) kaikissa sakeuksissa. Kuvissa 12 ja 13 on esitetty esimerkinomaisesti näytteiden DES3_T3_CNF ja DES4_T7_CNF viskositeetit 0,1 %, 0,2 % ja 0,3 % sakeuksissa. Niistä nähdään yleisesti, kuinka nanoselluloosan viskositeetti kasvaa sakeuden kasvaessa. Besbes et al. (2011) ja Selkälä et al. (2016) saivat osittain samaa luokkaa olevia tuloksia. Osalla tässä työssä valmistetuista nanoselluloosista oli verrattain korkea viskositeetti. Aikaisemmin vastaavia viskositeetteja on raportoidu kationiselle, TEMA-imidazole-DESissä esikäsitellylle nanoselluloosalle (Sirviö 2018) ja perjodaatti-kloriittihapetuksen avulla valmistetulle anioniselle nanoselluloosalle (Liimatainen et al. 2012).



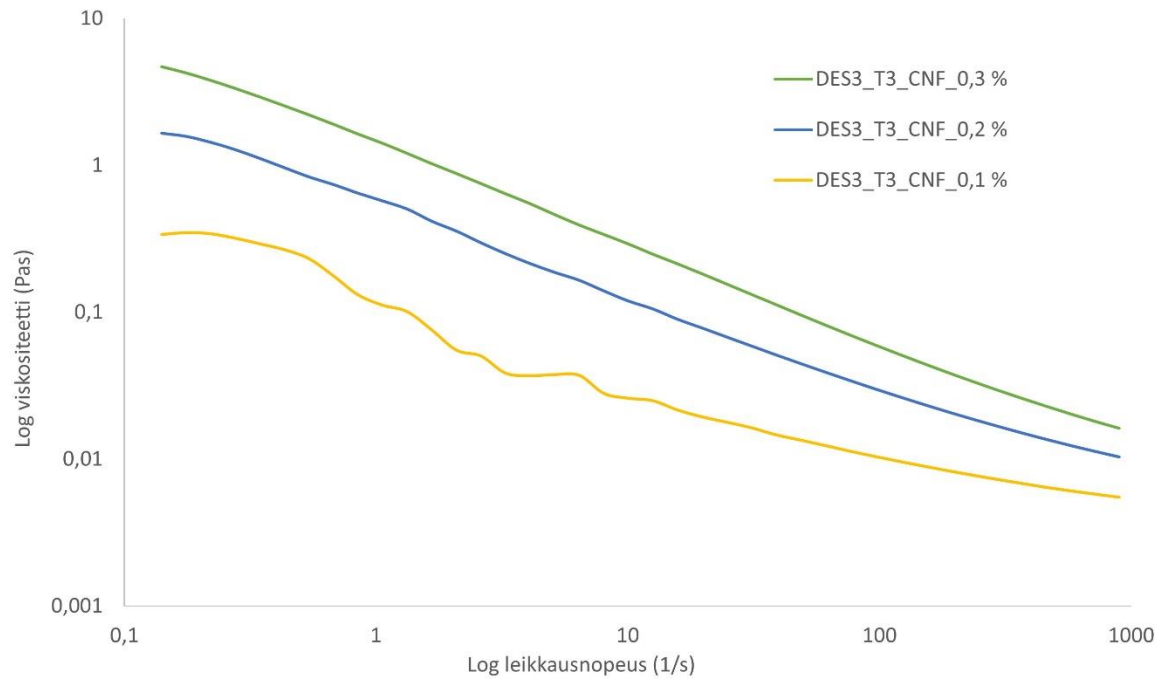
Kuva 9. Nanoselluloosanäytteiden viskositeetit 0,1 % sakeudessa.



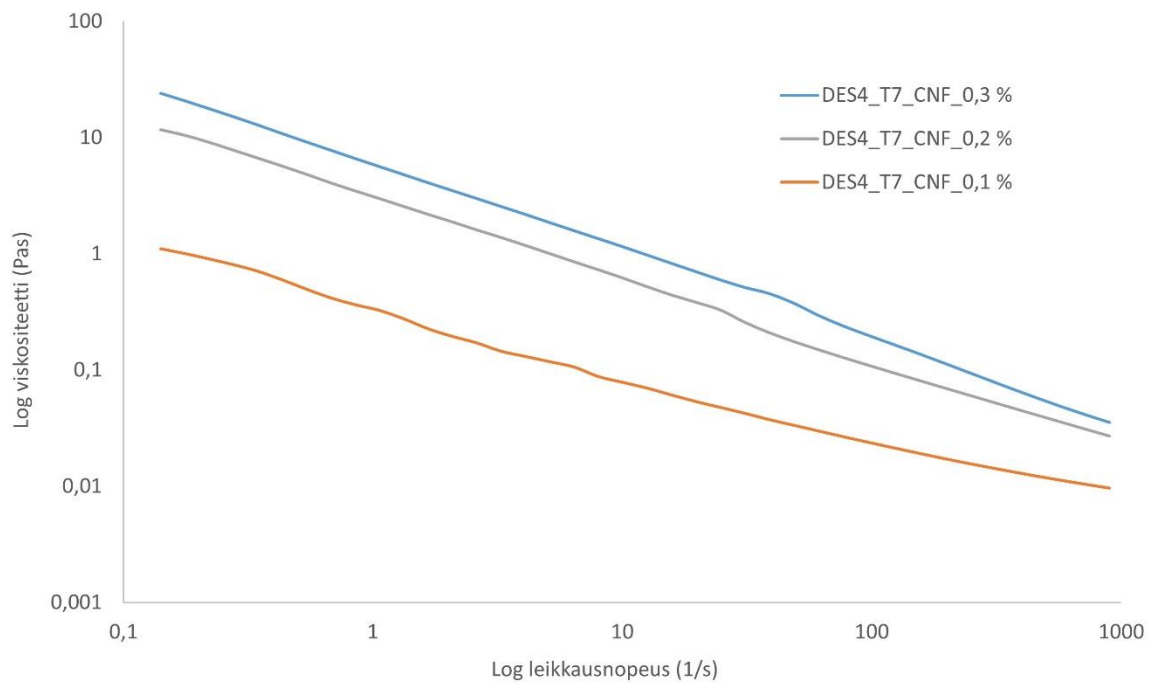
Kuva 10. Nanoselluloosanäytteiden viskositeetit 0,2 % sakeudessa.



Kuva 11. Nanoselluloosanäytteiden viskositeetit 0,3 % sakeudessa.



Kuva 12. Näytteen DES3_T3_CNF viskositeetit 0,1 %; 0,2 % ja 0,3 % sakeuksissa.



Kuva 13. Näytteen DES4_T7_CNF viskositeetit 0,1 %; 0,2 % ja 0,3 % sakeuksissa.

6.6 TGA-analyysi

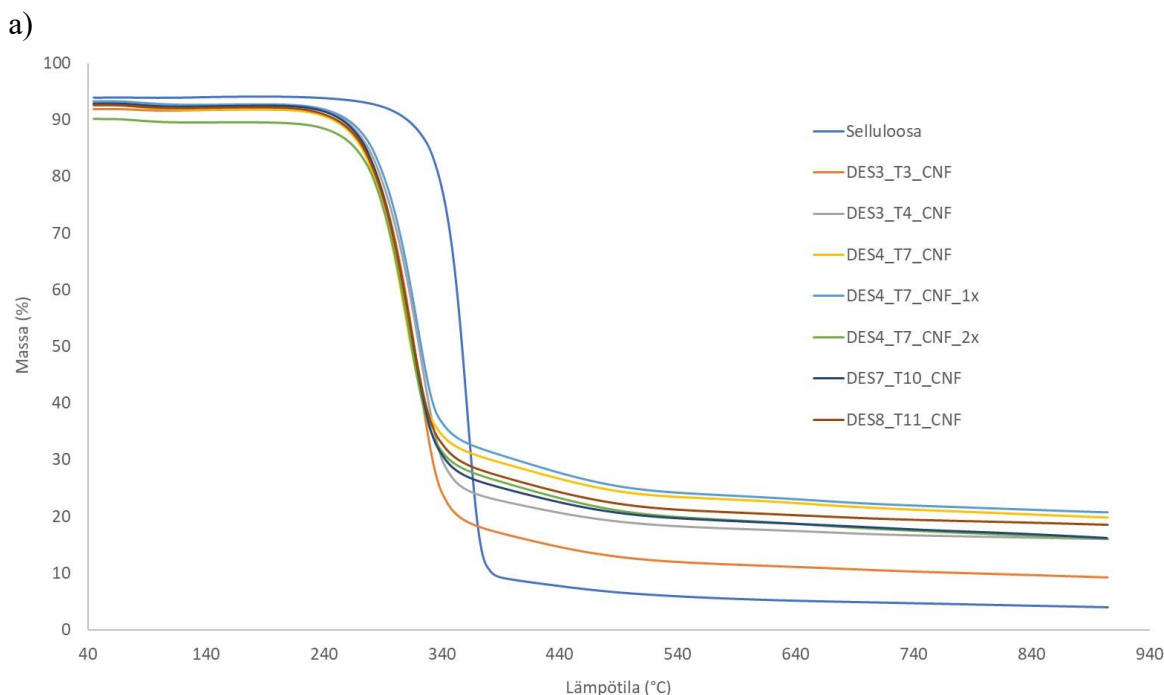
Kuvassa 14A on esitetty pakastekuivattujen ja nanofibrilloitujen näytteiden tyypiatmosfäärissä suoritettujen TGA-analyysien tulokset. Siinä kuvataan kunkin näytteen massan väheneminen lämpötilan funktiona. Myös käsittelemätön selluloosa mitattiin referenssinä. Differentiaalisessa termogravimetrisessä kuvaajassa (DTG) esitetään massan häviämisen nopeus lämpötilan muutoksen funktiona (dW/dT). Kuvaajassa olevan piikin kohdalla kyseisessä lämpötilassa massahäviö tapahtuu nopeimmin. Kuvassa 14B on esitetty referenssiselluloosan DTG-kuvaaja, ja nanoselluloosanäytteiden DTG-kuvaajat on esitetty liitteessä 1. Kuvaajissa on huomattavaa kohinaa mittauspisteiden runsauden takia. Kuvassa 14C on koottuna kaikkien näytteiden piikkien sijainnit. Näytteiden hajoamiskäyrät ovat tasaisia, jatkuvia ja verrattain yhdenmuotoisia. Kaikkien näytteiden massan häviäminen tapahtui yksivaiheisesti. Välillä 40-240 °C tapahtuva nanoselluloosien 1-2 wt. % massan väheneminen johtuu todennäköisesti sitoutuneen veden haihtumisesta (Selkälä et al. 2016).

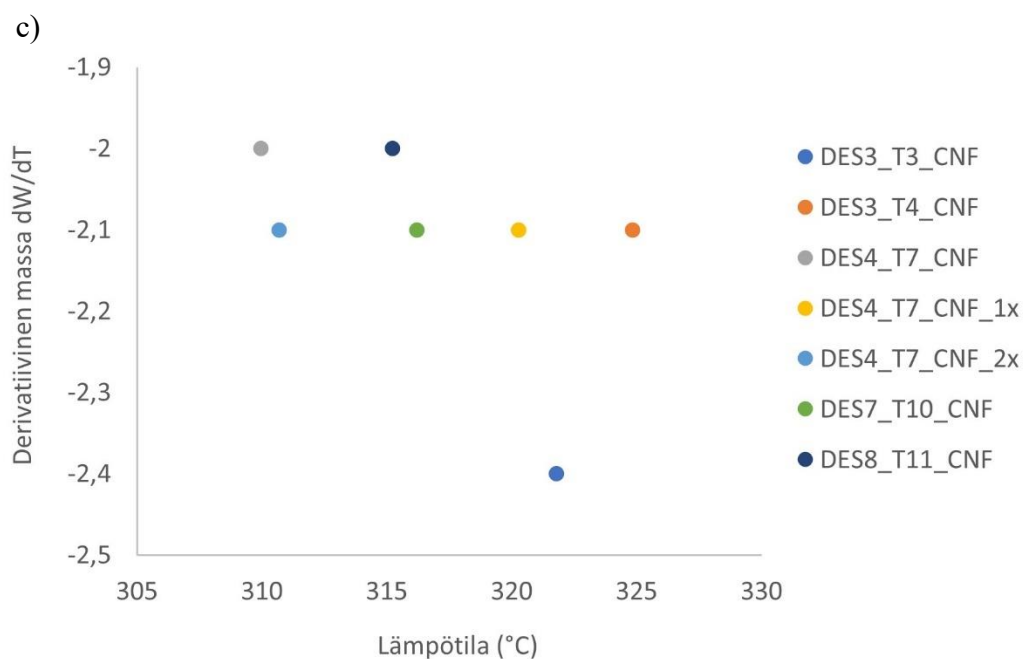
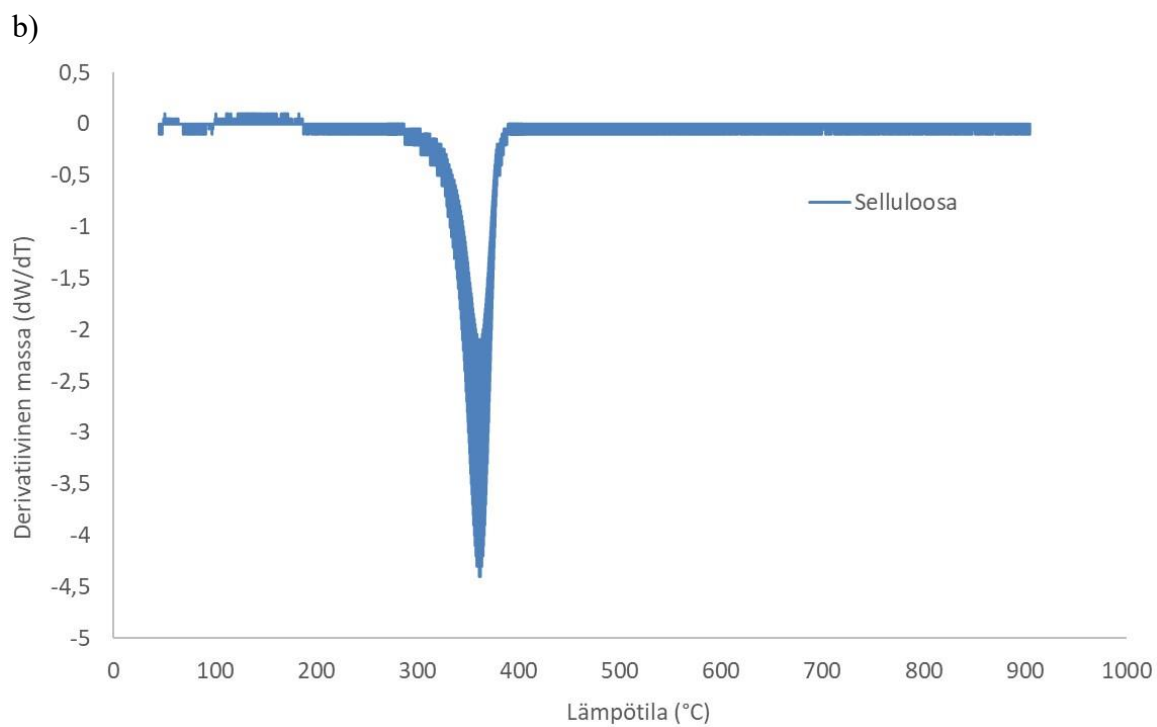
Alkuhajoamislämpötila (Initial decomposition temperature, IDT) on se lämpötila, jossa materiaali alkaa hajota ja on siten sen termisen pysyvyyden mitta (Tiwari & Hihara 2009). IDT oli kaikilla nanoselluloosilla melko samankaltainen (240 °C). Käsittelemätön referenssiselluloosa kesti lämpöä hieman paremmin: sen hajoamislämpötila oli noin 300 °C. Kaikkien nanoselluloosakäyrien jyrkin kohta sijaitsi noin 310 °C kohdalla, kun taas referenssiselluloosan hajoamiskäyrän jyrkin kohta oli noin 360 °C kohdalla. Nämä lämpötilat nähdään myös DTG-kuvaajan intensiteetti-*piikkien* huippujen sijainneista (kuva 14B), joiden kohdalla materiaalin hajoaminen tapahtuu nopeimmin. Referenssiselluloosan käyrä on hieman jyrkempi kuin nanoselluloosilla, eli referenssiselluloosa hajosi niitä nopeammin. Nanoselluloosien hajoamiskäyrät ovat loivempia merkinä maltillisemmasta hajoamisesta. Saman huomion tekivät myös Selkälä et al. (2016), joiden mukaan referenssiselluloosa hajosi nopeammin hajoamisen alettua huolimatta sen korkeammasta hajoamislämpötilasta.

$D_{1/2}$ on lämpötila, jossa 50 massa-% materiaalista on hajonnut (Tiwari & Hihara 2009). Nanoselluloosat noudattivat hyvin samankaltaista trendiä tässäkin suhteessa: kaikilla näytteillä oli hajonnut 50 % massasta noin 315 °C:ssa. Referenssiselluloosan vastaava

lämpötila oli jälleen korkeampi, noin 355 °C. Jäännösmassa on kuumennuksen lopuksi jäljellä olevan näytteen määrä (Tiwari & Hihara 2009). Kuumennus lopetettiin lämpötilassa 910 °C. Massaprosentuaalisesti eniten jäi jäljelle näytettä DES4_T7_CNF_1x, noin 21 wt. %. Nanoselluloosista selkeästi vähiten jäi jäljelle näytettä DES3_T3_CNF, noin 9 wt. %. Muiden nanoselluloosien jäännösmassojen arvot vaihtelivat välillä 16-21 wt. %. Referenssiselluloosa hajosi nopeimmin ja perusteellisimmin: sitä jäi jäljelle vain noin 4 wt. %.

Nanoselluloosien alhaisemmat hajoamislämpötilat referenssiin verrattuna osoittavat, että kemiallinen ja mekaaninen muokkaus heikentävät jonkin verran selluloosan lämmönkestävyyttä (Selkälä et al. 2016). Myös Fukuzumi et al. (2009) huomasivat, että nanoselluloosan pintakemian muokkaus voi vaikuttaa sen lämmönkestävyyteen. TEMPO-hapetusprosessilla esikäsitelty CNF alkoi hajota 200°C lämpötilassa, kun taas käsittelemätön selluloosa alkoi hajota vasta 300°C lämpötilassa. Eyholzer et al. (2010) saivat karboksimeetyloidulla CNF:llä samankaltaisia tuloksia. Tulosten perusteella tässä työssä valmistettujen nanoselluloosien terminen stabiilisuus on kuitenkin edelleen hyvä.

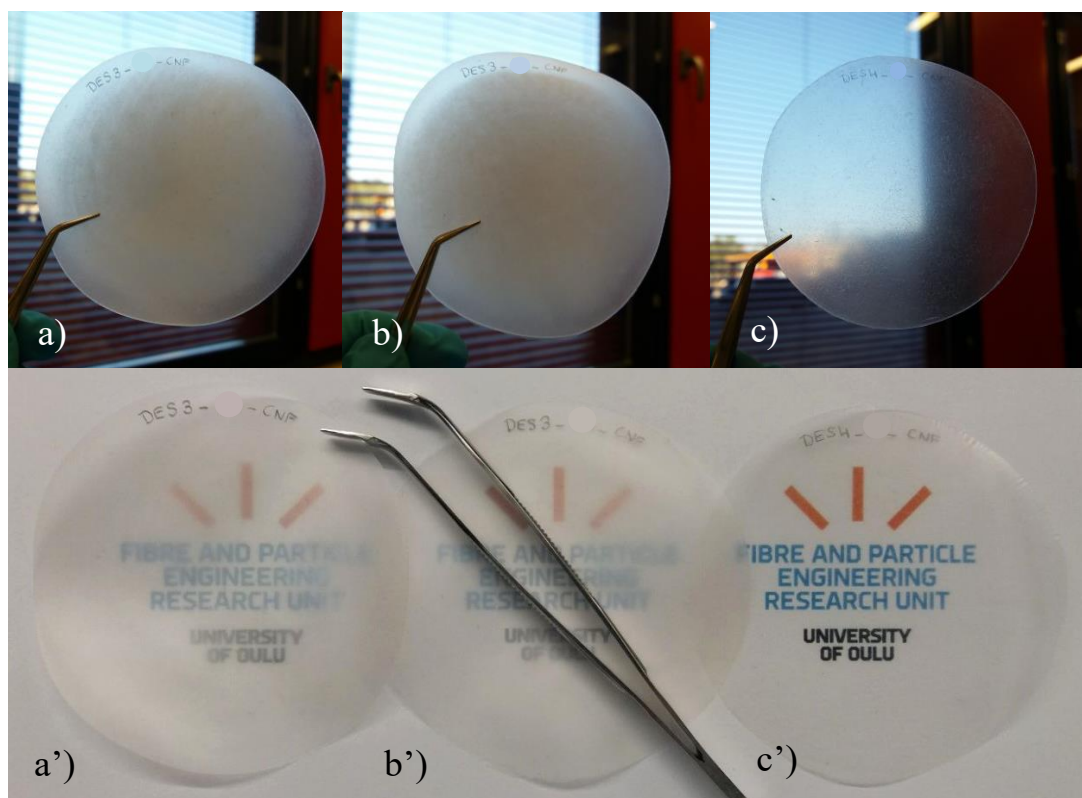




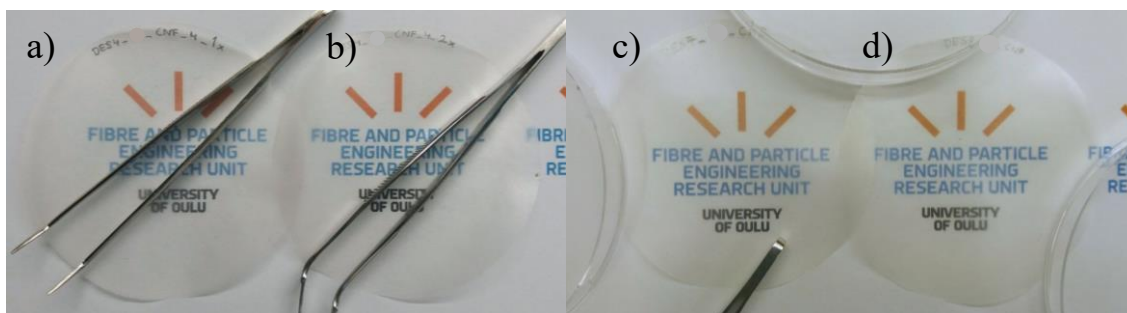
Kuva 14. a) Nanoselluloosanäytteiden ja referenssiselluloosan TGA-kuvaaja typpi-atmosfäärissä. b) DTG-kuvaaja, jossa on esitetty referenssiselluloosan derivatiivinen massa lämpötilan kasvaessa (T , dW/dT). c) Lämpötilat, joissa kukin näyte hajoaa nopeimmin (DTG-kuvaajien piikkien minimiarvot).

6.7 Nanoselluloosafilmit

Nanoselluloosasuspensioista valmistettiin ohuet filminäytteet suodattamalla. Kuvissa 15 ja 16 on esitetty valokuvat filmeistä. Niiden läpinäkyvyydestä voidaan havaita paljaalla silmällä samankaltaisuuksia lisätyn reagenssin määrän kanssa. Esimerkiksi DES4_T7_CNF on kuusinkertaisen reagenssiylimääränsä ansiosta selkeästi läpinäkyvämpi kuin kolminkertaisella ylimäärällä valmistetut DES3_T3_CNF ja DES3_T4_CNF. Myös kerran ja kahdesti fibrilloidut DES4_T7_CNF_1x ja DES4_T7_CNF_2x ovat hyvin läpinäkyviä. Nelin- ja viisinkertaisen reagenssiylimäärän DES7_T10_CNF ja DES8_T11_CNF ovat läpinäkyviä, mutta niistä voi jo huomata, että ne ovat hieman sumeampia kuin kaikki näytteen DES4_T7_CNF fibrillointiasteet.



Kuva 15. Nanoselluloosafilmit a) & a') DES3_T3_CNF, b) & b') DES3_T4_CNF ja c) & c') DES4_T7_CNF.



Kuva 16. Nanoselluloosafilmit a) DES4_T7_CNF_1x, b) DES4_T7_CNF_2x, c) DES7_T10_CNF ja d) DES8_T11_CNF.

6.8 Nanoselluloosafilmiä mekaaniset ominaisuudet

Nanoselluloosafilmeistä määritettiin venymä maksimivetolujuudella (%), vetolujuus ja vetomoduuli sekä hajonnat kaikille mainituille ominaisuuksille. Suhteelliseksi muutetut arvot sekä venymä on esitetty taulukossa 4. Aluksi filmit yritettiin leikata suikaleiksi leikkurilla, joka kuitenkin teki rispaantuneen reunan filmin DES4_T7_CNF suikaleisiin. Reunan leikkausjäljen tulee olla mahdollisimman tasainen, jotta mittaustulos olisi luotettava. Siksi filmi tehtiin uudelleen (DES4_T7_CNF_2), ja kaikki filmit leikattiin saksilla luotettavamman tuloksen saamiseksi. Taulukkoon 4 on vertailumielessä merkitty punaisella rispaantuneiksi suikaleiksi leikatun filmin DES4_T7_CNF arvot, joista suhteellinen vetolujuus (4,2 SL) ja suhteellinen venymä (1,0 %) ovat selkeästi heikommat kuin uudelleen valmistetulla ja tasareunaisella näytteellä (DES4_T7_CNF_2), jonka vastaavat arvot ovat 8,3 SL ja 3,0 %. Tästä havaitaan näytesuikaleiden leikkausjäljen huomattava merkitys tuloksiin.

Parhaan suhteellisen vetolujuuden (9,8 SL) ja suhteellisen vetomoduulin (5,1 SM) arvot saatiin näytteestä DES3_T3_CNF tehdyllä filmillä, jolla oli myös näytteistä toiseksi suurin venymä (4,6 %). Jo yhdellä fibrillointikerralla (DES4_T7_CNF_1x) saatiin yllättävän luja filmi (8,4 SL), jonka venymä oli paras kaikista (5,2 %). Huonoin vetolujuuden arvo 7,5 SL sekä vähäisin venymä 2,7 % oli kahdesti nanofibrilloidulla näytteellä DES4_T7_CNF_2x. Vetomoduulit olivat melko samankaltaiset kaikilla filmeillä. Reagenssin (R1) ylimäärän lisääminen reaktioajan pysyessä samana vaikuttaisi tuottavan alhaisempia vetolujuuksia. Reagenssin liiallinen lisääminen saattaa heikentää kuitujen välisiä sidoksia. Kolmesti nanofibrilloiduille näytteille saatiin kolminkertaisella

reagenssiylimäärällä (DES3_T3_CNF) vetolujuudeksi 9,8 SL, nelinkertaisella ylimäärällä (DES7_T10_CNF) 9,1 SL, viisinkertaisella (DES8_T11_CNF) 8,9 SL ja kuusinkertaisella (DES4_T7_CNF_2) 8,3 SL. Reaktioajan pidentäminen (T3 → T4) heikensi vetolujuutta arvosta 9,8 SL arvoon 7,6 SL.

Filmit osoittautuivat yleisesti lujiksi, ja samankaltaisia tuloksia on raportoitu aikaisemmin anionisille nanoselluloosafilmeille (Li et al. 2016). Klemm et al. (2011) esittävät taulukoituna useista eri tutkimuksista saatuja arvoja, jotka ovat myös yhdenmukaisia tässä työssä saatujen tulosten kanssa.

Taulukko 4. Nanoselluloosafilmiä mekaaniset ominaisuudet

Näyte	Venymä [%]	Hajonta [%-yksikkö]	Suhteellinen vetolujuus [SL]	Hajonta [SL]	Suhteellinen vetomoduuli [SM]	Hajonta [SM]
DES3_T3_CNF	4,6	1,2	9,8	1,0	5,1	0,1
DES3_T4_CNF	3,0	1,0	7,6	1,1	4,9	0,1
DES4_T7_CNF	1,0	0,5	4,2	1,5	4,8	0,2
DES4_T7_CNF_2	3,0	0,5	8,3	0,4	5,0	0,0
DES4_T7_CNF_1x	5,2	0,6	8,4	0,7	4,6	0,4
DES4_T7_CNF_2x	2,7	1,0	7,5	1,0	5,0	0,3
DES7_T10_CNF	4,2	0,7	9,1	0,9	5,0	0,5
DES8_T11_CNF	4,4	0,8	8,9	0,8	4,7	0,3

6.9 DESin kierrätyskokeet

Taulukossa 5 on esitetty DESin kierrätyskokeiden varaukset, parametrit ja massasaannot. Kummassakin tapauksessa (ilman uutta reagenssia vs. lisätyllä reagenssilla) sen jälkeen, kun selluloosa lisättiin kierrätettyyn DESiin, seoksesta tuli joksikin ajaksi vaaleampaa, hieman läpikuultavampaa ja hieman kuohkeampaa kuin yleensä. Seos palautui reaktion edetessä nopeasti muuten normaalin oloiseksi, mutta vaikutti hieman tavallista läpikuultavammalta vielä reagenssin lisäyksen jälkeenkin.

6.9.1 Kierrätetty DES ilman uutta reagenssia

AB1-DES-reaktiosta, jossa käytettiin kolminkertaista reagenssiylimäärää (R1), saatu massa titrattiin, ja sen (DES12) varaukseksi saatiin 0,298 mmol/g (Taulukko 5.), joka on verrattavissa aiemman vastaavan reaktion (DES3_T3) arvoon 0,327 mmol/g (Taulukko 2.). Kierrätetyllä DESillä tehdystä reaktiosta saadun massan (DES13) varaus oli kuitenkin hyvin pieni (0,05 mmol/g, taulukko 5.) ja samaa luokkaa kuin käsittelemättömällä massalla (0,065 mmol/g, taulukko 2.). Tästä voidaan päätellä, että valtaosa reagenssista on todennäköisimmin reagoinut jo ensimmäisessä reaktiossa toisen DES-komponentin kanssa tai kierrätetyssä DESissä mahdollisesti jäljellä olevan etanolin kanssa. Siksi tehtiin seuraavaksi uusi koesarja, jossa reaktioon laitettiin joka kierrätyskerralla uusi annos reagenssia.

6.9.2 Kierrätetty DES lisätyllä reagenssilla

Reaktiot tehtiin samoin kuin edellä, mutta niissä lisättiin kolminkertainen mooliylimäärä reagenssia R1 aina uudelleen jokaiseen kierrätettyyn DESiin. Tällä tavoin saatiin selville, muuttuuko DES kierrätyksen edetessä. Ensimmäisellä DES-reaktiolla aikaansaadun massan (DES14) varaus oli johtokykytitrauksen perusteella 0,264 mmol/g, ensimmäisen kierrätyskerran jälkeen (DES15) 0,105 mmol/g ja toisen kerran jälkeen (DES16) 0,077 mmol/g (vrt. käsittelemättömän selluloosan varaus 0,065 mmol/g, taulukko 2.). DESin teho siis heikkeni nopeasti kierrätyskertojen lisääntyessä, vaikka reagenssia lisättiin reaktioon uudelleen, eli kierrätetty DES ei enää toiminut yhtä tehokkaasti liuottimena kuin puhdas DES. Syynä saattavat olla mahdolliset epäpuhtaudet, tuntemattomat reaktiot tai mahdolliset etanolijäämät, jotka reagoivat reagenssin kanssa. Kaikkea etanolia ei välttämättä saada haihdutettua pois edes evaporaattorin ja lämpökaapin yhdistelmällä. Myös massasaanto huononi hieman kierrätyksen myötä. Suoritettujen kierrätyskokeiden perusteella voidaan tulla siihen tulokseen, että ilman erillisiä erotusmenetelmiä kierrätys ei toimi käytetyn DESin tapauksessa.

Taulukko 5. DESin kierrätyskokeiden olosuhteet, kierrätyskertojen lukumäärä sekä modifioitujen selluloosamassojen varaukset ja massasaannot.

Näyte	Selluloosan sakeus reaktiossa [%]	Reaktio- aika T [h]	Reagenssin mooli- ylimäärä	Kierrätys- kerrat [kpl]	Varaus [mmol/g]	Massa- saanto [%]
DES12	2,48	T	3	0	0,298	101,4
DES13	2,48	T	0	1	0,049	97,8
DES14	2,48	T	3	0	0,264	98,7
DES15	2,48	T	3	1	0,105	94,9
DES16	2,48	T	3	2	0,077	95,9

7 YHTEENVETO

Tässä työssä valmistettiin nanoselluloosafilmejä sekä läpinäkyviä selluloosananokuitugeelejä. Selluloosaa modifioitiin kemiallisesti kahdessa eri DES-systeemissä käyttäen kolmea eri reagenssia. Työn kirjallinen osa käsittelee selluloosaa ja selluloosananomateriaaleja, nanoselluloosafilmejä sekä syväeutektisia liuottimia. Selluloosan sekä DESien helppo saatavuus, edullisuus, biohajoavuus ja bioyhteensopivuus ovat syitä niiden saamalle huomiolle tutkimuksessa ja kehityksessä. Tavoitteena on hyödyntää niitä laajemmin ympäristöä säästävien materiaalien teollisessa tuotannossa. Selluloosananomateriaaleilla voi olla ratkaiseva osa maailman muovijäteongelman vähentämisessä, mikäli onnistutaan kehittämään muovipakkauksia korvaava selluloosapohjainen filmi.

Selluloosakuituja modifioitiin DES-reaktion avulla pääasiassa AB1-DESissä käyttämällä lähinnä reagenssia R1. Reaktiossa selluloosaan liitettiin funktionaalisia ryhmiä. Reaktiossa testattiin myös reagensseja R2 ja R3. Työssä kokeiltiin toisena DES-systeeminä AB2-DESiä käyttäen reagenssia R1. Kaikki reaktiot suoritettiin samassa lämpötilassa muuttaen selluloosan ja reagenssin määrää. Eri reaktioaikoja testattiin, ja erästä reaktioaikaa päätettiin käyttää valtaosassa näytteistä.

Kaikkien reaktioiden selluloosan massasaannot olivat hyvät (99,0-127,5 %). Johtokykytitrausmenetelmän avulla määritettiin selluloosaan liitettyjen funktionaalisten ryhmien määrä ja siten arvioitiin modifioinnin onnistumista. Valitut näytteet nanofibrilloitiin mikrofluidisaattorilla. Kaikki nanofibrilloidut näytteet muodostivat sameita tai läpinäkyviä, viskooseja geelejä kolmen fibrillointikerran jälkeen. Näytteistä valmistettiin mekaanisesti kestäviä, läpinäkyviä nanoselluloosafilmejä.

Työssä analysoitiin varauksen vaikutusta nanoselluloosasuspensioiden ja nanoselluloosafilmien ominaisuuksiin. Varauksen kasvu oli verrannollinen lisätyn reagenssin mooliylimäärään. Saadut tulokset olivat yhdenmukaisia DRIFT-spektrin kanssa, josta voitiin havaita kemiallista modifikaatiota tapahtuneen kaikissa näytteissä. Spektrissä tiettyjen aaltolukujen kohdalle oli kaikissa modifioiduissa näytteissä

ilmestynyt uusia piikkejä verrattuna käsittelemättömään selluloosaan, mikä vahvistaa reaktioiden tapahtuneen. Muun muassa funktionaalisten ryhmien määrä kasvoi.

TGA-analyysin tuloksista havaittiin, että nanoselluloosien terminen stabiilisuus heikkenee jonkin verran verrattuna käsittelemättömään referenssiselluloosaan, mutta säilyy silti edelleen hyvänä. Nanoselluloosat alkoivat hajota noin 240 °C lämpötilassa ja referenssiselluloosa noin 300 °C lämpötilassa. Nanoselluloosien alhaisemmat hajoamislämpötilat referenssiin verrattuna osoittavat, että kemiallinen ja mekaaninen muokkaus heikentävät jonkin verran selluloosan lämmönkestävyyttä.

Nanoselluloosasuspensioiden viskositeetit mitattiin 0,1 %; 0,2 % ja 0,3 % sakeuksissa. Viskositeetit olivat korkeita, esimerkiksi näyte DES4_T7_CNF saavutti 25 Pas viskositeetin 0,3 % sakeudessa leikkausnopeudella 0,15 1/s. Viskositeetit kasvoivat varauksen, mittaussakeuden ja fibrillointikertojen funktiona. Jo toisella nanofibrillointikerralla viskositeetti kasvoi noin kymmenkertaiseksi verrattuna ensimmäiseen nanofibrillointikertaan kaikissa sakeuksissa. Kaikissa näytteissä havaittiin nanoselluloosalle tyypillinen leikkausohenevuus.

Läpäisyelektronimikroskooppikuvien (TEM) perusteella arvioitiin nanoselluloosasuspensioiden morfologiaa. Esikäsittelyn ja nanofibrilloinnin tuloksena selluloosakuidut hajosivat ainakin osittain 2-11 nm paksuisiksi, useiden mikrometrien pituisiksi nanokuiduiksi. Kuvista havaittiin, että näytteiden varaus ja nanofibrillointikertojen lukumäärä vaikuttavat näytteiden kokoon, dimensioihin ja verkostonmuodostukseen. Tulokset korreloivat näytteiden viskositeettien kanssa. Esimerkiksi parhaimmin nanofibrilloitunut DES4_T7_CNF oli kaikista suspensioista viskoosein.

Nanoselluloosafilmiä mekaanisia ominaisuuksia (vetolujuus, venymä ja vetomoduuli) testattiin. Suhteelliset vetolujuudet vaihtelivat välillä 7,5 – 9,8 SL, venymät välillä 2,7 – 5,2 % ja suhteelliset vetomoduulit välillä 4,6 – 5,1 SM. Yleisesti filmien valmistuksen ja ominaisuuksien suhteen oli hankaluutena löytää kompromissi viskositeetin, läpinäkyvyyden ja filmien lujuusvaatimusten välille. Liian suuri viskositeetti hankaloittaa nanoselluloosasuspension prosessointia. Reagenssin (R1) ylimäärän lisääminen

vaikuttaisi tuottavan hieman alhaisempia vetolujuuksia, vaikka suuremmalla reagenssiylimäärällä saadaan aikaan läpinäkyvämpiä filmejä.

Kierrätyksen vaikutusta AB1-DESin toimivuuteen liuottimena testattiin, mutta AB1-DES ei ole kierrätettävissä ilman erillisiä erotus- tai puhdistusmenetelmiä. DESin teho heikkeni kierrätyskertojen lisääntyessä, sillä jo kahden kierrätyskerran jälkeen selluloosanäytteen varaus laski merkittävästi, mikä saattaa johtua epäpuhtauksista, tuntemattomista reaktioista tai mahdollisista etanolin jäämistä, jotka reagoivat reagenssin kanssa. Siksi pitäisikin selvittää, jääkö etanolia DESiin jäljelle ja kuinka paljon, mitä mahdollisia epäpuhtauksia seoksessa voi olla, ja miten ne saataisiin erotettua.

Teolliseen mittakaavaan sovellettaessa menetelmän pullonkaulana on kemikaalikierrätyksen puute. Myös filmien suodattuminen käytetyllä menetelmällä vie aikansa. Reaktiot eivät välttämättä toimi aivan samalla tavalla suuremmassa teollisessa mittakaavassa verrattuna laboratoriomittakaavassa suoritettuihin kokeisiin. Esimerkiksi tehokkaamman sekoituslaitteiston tai reaktorin käyttämisellä voisi ehkä parantaa reaktioiden saantoa. Selluloosan ja DESin suhde saattaisi olla erilainen suuremman mittakaavan laitteistolla, jolloin selluloosaa voisi olla mahdollista käyttää enemmän. Tässä työssä tehdyissä reaktioissa DESissä muokatun selluloosan pesuun käytetyn veden määrä oli suhteutettuna suuri. Veden määrä tulisi siksi optimoida, tai muuten vedenpuhdistukseen kuluisi suuremmassa mittakaavassa ylimäärin resursseja. Menetelmässä kuluu myös etanolia suhteellisen paljon, ja vaikka sen voikin tislamalla puhdistaa, pitää ottaa huomioon pesuvaiheen yhteiskustannukset. Myös nanofibrilloinnin ja suodatusten vaikutus koko prosessin energiankulutukseen ja taloudellisuuteen tulisi arvioida.

Vaikka AB1-DESin kierrätykseen ei tulevaisuudessa onnistuttaisikaan löytämään soveltuvaa puhdistusmenetelmää, käytetyn DESin komponentit ovat edullisia raaka-aineita. Kemikaalikierrätyksellä on kuitenkin tärkeä rooli raaka-aineiden kulutuksen ja jätteen muodostumisen vähentämisessä. Siten prosessista saadaan ympäristöystävällisempi ja taloudellisempi, mikä parantaa myös tuotteen kaupallisia näkökohtia. Eräs vaihtoehto on keksiä jokin käyttötarkoitus kertaalleen käytetylle DESille, joka jäähtyessään jähmettyy lujaksi kappaleeksi.

LÄHDELUETTELO

Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K. (2004) Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society* 126 (29), s. 9142-9147.

Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L.; Munro, H. L., Rasheed, R. K., Tambyrajah, V. (2001) Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chemical Communications* 19 (2001), s. 2010-2011.

Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., Tambyrajah, V. (2003) Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical communications* 9 (1), s. 70-71.

Abo-Hamad, A., Hayyan, M., AlSaadi, M. A. H., Hashim, M. A. (2015) Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal* 273 (2015), s. 551-567.

Anastas, P. T. & Zimmerman J. B. (2003) Design through the Twelve Principles of Green Engineering. *Environmental Science & Technology* 37 (5), s. 94A-101A.

Andresen, M., Stenstad, P., Møretør, T., Langsrud, S., Syverud, K., Johansson, L.-S., Stenius, P. (2007) Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose. *Biomacromolecules* 8, s. 2149-2155.

Area, M. C. & Popa, V. (2014) *Wood Fibres for Papermaking*. Shawbury, United Kingdom: Smithers Information Ltd., 106 s. ISBN 978-1-90903-087-9.

Asaadi S., Kakko T., King A., Kilpeläinen I., Hummel M., Sixta H. (2018) High-Performance Acetylated Ioncell-F Fibers with Low Degree of Substitution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (7), s. 9418-9426.

Basics of Green Chemistry (2020) United States Environmental Protection Agency. (<https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry>). Viitattu 30.3.2020.

Besbes, I., Alila, S., Boufi, S. (2011) Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers* 84 (3), s. 975-983.

Chaker, A. & Boufi, S. (2015) Cationic nanofibrillar cellulose with high antibacterial properties. *Carbohydrate Polymers* 131, s. 224-232.

Chauve, G. & Bras, J. (2014) Teoksessa: *Handbook of Green Materials: Processing Technologies, Properties and Applications* 1 (2014), *Bionanomaterials: separation processes, characterization and properties*. Chapter 6, Separation of cellulose nanocrystals, s. 73-87.

Dufresne, A. (2012) *Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 460 s., ISBN 978-3-11-025456-3.

Dutta, S. & Nath, K. (2017) Prospect of ionic liquids and deep eutectic solvents as new generation draw solution in forward osmosis process. *Journal of Water Process Engineering* 21 (2018), s. 163-176.

Eyholzer, Ch., Bordeanu, N., López-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T., Oksman, K. (2010) Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose* 17 (1), s. 19-30.

Fardim, P. (2011) *Papermaking science and technology, Volume 6, Chemical Pulping Part 1, Fibre Chemistry and Technology*. Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, 748 s., ISBN 978-952-5216-41-7.

Finnish Bioeconomy Cluster FIBIC. (2013) Efficient Networking Towards Novel Products and Processes. EFFNET Programme Report 2010-2013. (<https://www.slideshare.net/FIBIC/fibic-effnet-programme-report>) Viitattu 10.4.2021.

Frade, R. F. M., Simeonov, S., Rosatella, A. A., Siopa, F., Afonso, C. A. M. (2013) Toxicological evaluation of magnetic ionic liquids in human cell lines. *Chemosphere* 92 (1), s. 100-105.

Francisco, M., Bruinhorst, A., Kroon, M. C. (2013) Low-Transition-Temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. *Angewandte Chemie International Edition* 52 (11), s. 3074-3085.

Fukuzumi, H., Saito, T., Iwata, T., Kumamoto, Y., Isogai, A. (2009) Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* 10 (1), s. 162-165.

Gardner, D.J., Oporto, G.S., Mills, R., Samir, M.A.S.A. (2008) Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. *Journal of Adhesion Science and Technology* 22 (5-6), s. 545-567.

Galehassadi, M. & Pourreza, S. (2018) Base and Catalyst-Free Preparation of Silyl Ethers in the Choline Chloride/Urea Deep Eutectic Solvent (DES). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 29 (2), 2019, s. 541-549.

Hayyan, M., Hashim, M. A., Al-Saadi, M. A., Hayyan, A., AlNashef, I. M., Mirghani, M. E. S. (2013a) Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents. *Chemosphere* 93 (2), s. 455-459.

Hayyan, M., Hashim, M. A., Hayyan, A., Al-Saadi, M. A., AlNashef, I. M., Mirghani, M. E. S., Saheed, O. K. (2013b) Are deep eutectic solvents benign or toxic? *Chemosphere* 90 (7), s. 2193-2195.

Ho, T.T.T., Zimmermann, T., Hauert, R., Caseri, W. (2011) Preparation and characterization of cationic nanofibrillated cellulose from etherification and high-shear disintegration processes. *Cellulose* 18 (6), s. 1391-1406.

Hou, X.-D., Liu, Q.-P., Smith, T. J., Li, N., Zong, M.-H. (2013) Evaluation of toxicity and biodegradability of cholinium amino acids ionic liquids. *PLoS One* 2013, Volume 8 (3), s. e59145-e59145.

Hubbe M. A., Venditti R. A., Rojas O.J. (2007) What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. *Bioresources* 2 (4), s. 739-788.

Ji, S., Jang, J., Cho, E., Kim, S.-H., Kang, E.-S., Kim, J., Kim, H.-K., Kong, H., Kim, S.-K., Kim, J.-Y., Park, J.-U. (2017) High dielectric performances of flexible and transparent cellulose hybrid films controlled by multidimensional metal nanostructures. *Advanced Materials* 29 (24), s.1700538-n/a.

Johnson, R. K., Zink-Sharp, A., Renneckar, S. H., Glasser, W. G. (2008). A new bio-based nanocomposite: Fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix. *Cellulose* 16 (2), s. 227–238.

Kangas, H. (2014). *Opas selluloosananomateriaaleihin*. VTT. (Verkkodokumentti saatavilla: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>), 97 s. ISBN 978-951-81948. Viitattu 12.8.2020.

Katz, S., Beatson, R. P., Scallan, A. M. The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps (1984) *Svensk Papperstidning* 87 (6), p. 48-53.

Kekäläinen, K. (2016) *Väitöskirja: Microfibrillation of pulp fibres: The effects of compression-shearing, oxidation and thermal drying*. University of Oulu, Faculty of Technology Acta Univ. Oul. C 586, 2016.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., Bohn, A. (2005). Cellulose, Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition* 44 (22), s. 3358-3393.

Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition* 50 (24), s. 5438-5466.

Lasseuguette, E., Roux, D., Nishiyama, Y. (2008). Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. *Cellulose* 15 (3), s. 425–433.

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J. (2012) Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers* 90 (2), s. 735-764.

Li, P. (2020) Väitöskirja: Deep eutectic solvents in the production of wood-based nanomaterials. University of Oulu, Faculty of Technology. *Acta Univ. Oul. C* 739, 2020.

Li, P., Sirviö, J.A., Haapala, A., Liimatainen, H. (2016) Cellulose Nanofibrils from Nonderivatizing Urea-Based Deep Eutectic Solvent Pretreatments. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9 (3), 2017, 9, s. 2846-2855.

Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J.A., Hormi, O., Niinimäki, J. (2012) Enhancement of the Nanofibrillation of Wood Cellulose through Sequential Periodate-Chlorite Oxidation. *Biomacromolecules* 13 (5), s. 1592-1597.

Liimatainen, H., Visanko, M., Sirviö, J. A., Hormi, O., Niinimäki, J. (2013) Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose* 20 (2), s. 741-749.

Liu, A. & Berglund, L.A. (2012) Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers – Improvements due to chitosan addition. *Carbohydrate Polymers* 87 (1), s. 53-60.

Liu, A., Walther, A., Ikkala, O., Belova, L., and Berglund, L. A. (2011) Clay Nanopaper with Tough Cellulose Nanofiber Matrix for Fire Retardancy and Gas Barrier Functions. *Biomacromolecules* 12 (3), s. 633-641.

Ma, Y., Xia, Q., Liu, Y., Chen, W., Liu, S., Wang, Q., Liu, Y., Li, J., Yu, H. (2019) Production of Nanocellulose Using Hydrated Deep Eutectic Solvent Combined with Ultrasonic Treatment. *ACS Omega* 4 (5), s. 8539-8547.

Nair, S., Zhu, J., Deng, Y., Ragauskas, A. (2014) High performance green barriers based on nanocellulose. *Sustainable Chemical Processes* 2 (1), s. 1-7.

Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., Bras, J. (2016) Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advantages. *Industrial Crops and Products* 93, s. 2-25.

Olszewska, A., Eronen, P., Johansson, L.-S., Malho, J.-M., Ankerfors, M., Lindström, T., Ruokolainen, J., Laine, J., Österberg, M. (2011) The behaviour of cationic NanoFibrillar Cellulose in aqueous media. *Cellulose* 18 (5), s. 1213-1226.

Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R.L., Duarte, A. R. C. (2014) Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2 (5), s. 1063-1071.

Pimentel, L.G., Barreto, M.S.C., da Silva Oliveira, D.M., Cherubin, M.R., Demattê, J.A.M., Cerri, C.E.P, Cerri, C.C. (2019) Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy to Assess Decomposition Dynamics of Sugarcane Straw. *Bioenergy Research* 12 (4), s. 909-919.

Pitkänen, M. Kangas, H., Vartiainen, J. (2014) Toxicity and Health Issues. In: *Handbook of Green Materials. Processing Technologies, Properties and Applications*, Vol. 1. Chapter 12. World Scientific Publishing, s. 188-205.

Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindström, T., (2007) Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* 8 (6), s. 1934-1941.

Quiévy, N., Jacquet, N., Sclavons, M., Deroanne, C., Paquot, M., Devaux, J. (2010). Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 95 (3), s. 306–314.

Rattaz, A., Mishra S. P., Chabot B., Daneault C. (2011) Cellulose nanofibres by sonocatalysed-TEMPO-oxidation. *Cellulose* 18 (3) p. 585-593.

Rodionova, G., Lenes, M., Eriksen, Ø. and Gregersen, Ø. (2011) Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications. *Cellulose* 18 (1), s. 127-134.

Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M., Isogai, A. (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 7 (6), s. 1687-1691.

Selkälä, T., Sirviö, J. A., Lorite, G. S., Liimatainen, H. (2016) Anionically Stabilized Cellulose Nanofibrils through Succinylation Pretreatment in Urea–Lithium Chloride Deep Eutectic Solvent. *ChemSusChem* 9 (21), s. 3074-3083.

Shahbaz, K., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., AlNashef, I. M. (2011) Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures. *Thermochimica Acta* 515 (1), s. 67-72.

Sirviö, J.A. (2018) Cationization of lignocellulosic fibers with betaine in deep eutectic solvent: Facile route to charge stabilized cellulose and wood nanofibers. *Carbohydrate Polymers* 198, s. 34-40.

Sirviö, J.A., Ukkola, J., Liimatainen, H. (2019) Direct sulfation of cellulose fibers using a reactive deep eutectic solvent to produce highly charged cellulose nanofibers. *Cellulose* 26 (4), s. 2303-2316.

Sirviö, J.A., Visanko, M. (2017) Anionic wood nanofibers produced from unbleached mechanical pulp by highly efficient chemical modification. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for energy and sustainability* 5 (41), s. 21828-21835.

Sirviö, J. A., Visanko, M., Liimatainen, H. (2015) Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose. *Green Chemistry* 17 (6), s. 3401-3406.

Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S. (2014) Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114 (21), s. 11060-11082.

Suopajärvi, T., Liimatainen, H., Hormi, O., Niinimäki, J. (2013) Coagulation-flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. *Chemical Engineering Journal* 231, s. 59-67.

Tammelin, T. & Vartiainen, J. (2014) Nanocellulose films and barriers. *Teoksessa: Handbook of green materials, Vol. 3: Self- and Direct Assembling of Bionanomaterials, Chapter 13.*

Tingaut, P., Zimmermann, T., Lopez-Suevos, F. (2010) Synthesis and characterization of bionano-composites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose. *Biomacromolecules* 11 (2), s. 454-464.

Tiwari, A. & Hihara, L.H. (2009) Thermal stability and thermokinetics studies on silicone ceramer coatings: Part 1-inert atmosphere parameters. *Polymer Degradation and Stability* 94 (10), s. 1754-1771.

Tomé, L.C., Brandão, L., Mendes, A.M., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., Gandini, A., Freire, C.S.R. and Marrucho, I.M. (2010) Preparation and characterization of bacterial

cellulose membranes with tailored surface and barrier properties. *Cellulose* 17 (6), s. 1203-1211.

Ukkola, J.A. (2017) Diplomityö: Syväeutektisen liuottimen kierrätys nanofibrilloidun selluloosan valmistuksessa. University of Oulu, Faculty of Technology, 76 s.

Visakh, P. M. & Thomas, S. (2010) Preparation of bionanomaterials and their polymer nanocomposites from waste and biomass. *Waste and Biomass Valorization* 1 (1), s. 121-134.

Visanko, M., Sirviö, J. A., Piltonen, P., Sliz, R., Liimatainen, H., Illikainen, M. (2017) Mechanical fabrication of high-strength and redispersible wood nanofibers from unbleached groundwood pulp. *Cellulose* 24 (10), s. 4173-4187.

Wagle, D. V., Zhao, H., Baker G. A. (2014) Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials. *Accounts of Chemical Research* 47 (8), s. 2299-2308.

Wallecan, J. & Debon, S. J. J. (2018) Strong cationic polyelectrolyte adsorption on a water swollen cellulosic biomaterial and its relevance on microstructure and rheological properties. *Cellulose* 25 (8), s. 4437-4451.

Wang, J., Gardner, D. J., Stark, N. M., Bousfield, D. W., Tajvidi, M., Cai, Z. (2018) Moisture and oxygen barrier properties of cellulose nanomaterial-based films. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (1), s. 49-70.

Wu, C.-N., Saito, T., Fujisawa, S., Fukuzumi, H. and Isogai, A. (2012) Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose/clay layered composites. *Biomacromolecules* 13 (6), s. 1927-1932.

Wågberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindström, T., Ankerfors, M., Axnäs, K. (2008) The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* 24 (3), s. 784-795.

Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jérôme, F. (2012) Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41 (21), s. 7108-7146.

Österberg, M., Vartiainen, J., Lucenius, J., Hippi, U., Seppälä, J., Serimaa, R., Laine, J. (2013) A fast method to produce strong NFC films as a platform for barrier and functional materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*. Volume 5 (11), s. 4640-4647.

LIITTEET

Liite 1. Nanoselluloosanäytteiden DTG-kuvaajat

